ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



№ 11

НОЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1957

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Т-10557 Подписано к печати 2/XII 1957 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. 4,5
Печ. л. 12,33 + 1 вклейка Уч.-изд. л. 14,1 Тираж 3700 экз. Заказ 2104

2-я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ И НАУКА СССР

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции

В наше время химическая наука и химическая промышленность стали одной из ведущих сил прогресса материальной культуры. Поэтому совершенно естественно, что развитию химической науки и промышленности во всех странах мира уделяется большое внимание, в том числе и в нашей стране.

Химия может быть отнесена к тем наукам, которые достигли высокого уровня развития еще в дореволюционной России. В числе классиков мировой химической науки широко известны великие русские ученые. Однако высокому уровню развития химической науки совершенно не соответствовал ее узкий фронт и малая связь с промышленностью, находившейся на низком уровне. Это затрудняло решение тех грандиозных задач в деле использования природных ресурсов и развития производительных сил страны, которые встали непосредственно после Великой Октябрьской социалистической революции.

Дореволюционная Россия занимала пятое место в ряду основных промышленных стран мира и вырабатывала около 2—3% мировой промышленной продукции. Выработка же химических продуктов была относительно еще ниже. В 1913 г. на территории России было произведено серной кислоты 121 тыс. *т*, соды каустической 51,1 тыс. *т*, соды кальцинированной 160 тыс. *т*, минеральных удобрений 69 тыс. *т*, цемента 1520 тыс. *т*. Выжиг кокса составлял всего 4443 тыс. *т*. Многие важнейшие химические продукты не производились вовсе или производились в весьма малых количествах. После Великой Октябрьской социалистической революции предстояло по существу почти заново построить химическую промышленность.

К 1927—1928 гг. работы по восстановлению химической промышленности были закончены, и производство химических продуктов превысило уровень 1913 г. Начиная с 1928 г., в СССР было построено большое число химических заводов и горнохимических предприятий, а также реконструированы и расширены старые заводы. Примером, характеризующим развитие химической промышленности в СССР в целом, может служить промышленность минеральных удобрений. До революции годовая продукция нескольких заводов по производству суперфосфата и фосфоритной муки, в основном из импортных фосфоритов, составляла всего ~60 тыс. *т*. Азотные и калийные удобрения в старой России не производились вовсе, если не считать небольших количеств коксохимического сульфата аммония.

В начале 30-х годов и позже в стране были построены крупные заводы по производству суперфосфата. Открыты, разведаны и освоены многочисленные месторождения фосфатного сырья, важнейшими из которых являются: апатитовые месторождения в Хибинах на Кольском полуострове и фосфоритные — в горах Кара-Тау в Казахской ССР. Наряду с этим открыты и частично освоены многочисленные «местные» месторождения фосфоритов в различных районах СССР — Егорьевские, Вятские, Щигровские, Эстонские, Актюбинские и др. Вы-

дающимся событием было открытие в 1925—1926 гг. практически не исчерпаемых залежей калийных солей (сильвинита и карналита) на Северном Урале в районе Соликамска и Березников, на базе которых создана мощная промышленность калийных удобрений. Построены крупные заводы по производству синтетического аммиака и азотных туков в различных районах страны: в Центре, на Урале, на Украине, в Западной Сибири, Узбекистане, Закавказских республиках. В 1940 г. производство минеральных удобрений — фосфатных, калийных и азотных — превысило 3 млн. *т*, а в 1956 г. оно составило 10,9 млн. *т*.

Наряду с промышленностью минеральных удобрений были созданы и развиты другие отрасли химической промышленности: минеральных кислот, щелочей и солей, пластических масс, органических красителей, лаков и красок, синтетического каучука, искусственного волокна, синтетического этилового спирта, продуктов основного органического синтеза, ядохимикатов для сельского хозяйства, хлора и его органических производных и т. п. Были построены огромные коксо-химические заводы, заводы по химической переработке нефти, по производству цемента, строительной и огнеупорной керамики, бытового и электротехнического фарфора, различных видов стекла и т. д. В 1956 г. в СССР было произведено серной кислоты 4,3 млн. *т*, каустической соды 631,0 тыс. *т*, кальцинированной соды 1,545 тыс. *т*, органических красителей 77,0 тыс. *т*, цемента 24,9 млн. *т*. Выжиг кокса составил 46,6 млн. *т* с соответствующим развитием коксо-химической промышленности. Химическая промышленность в СССР развивалась ускоренными темпами.

Если валовая продукция всей промышленности в СССР в 1956 г. увеличилась по сравнению с 1913 г. более чем в 30 раз, то валовая продукция химической промышленности за этот же период увеличилась более чем в 100 раз. Советский Союз из отсталой в промышленном отношении страны в результате индустриализации выдвинулся на второе место в мире (после Соединенных Штатов Америки) по промышленности в целом. В настоящее время в СССР производится около 20% мировой промышленной продукции. По основным отраслям химической промышленности СССР также занял второе место в мире, хотя разница в абсолютном производстве многих химических продуктов, по сравнению с США, еще значительна.

Для обеспечения строительства крупной химической и родственных отраслей промышленности оборудованием и машинами была создана собственная база химического машиностроения. Были построены в Центре, на Украине, Урале, Сибири и других районах страны специализированные заводы и цехи по производству насосов, компрессоров, холодильных установок, разнообразной химической аппаратуры, контрольно-измерительных приборов и автоматических устройств и другого необходимого оборудования.

Шестым пятилетним планом развития народного хозяйства СССР предусматривается дальнейший рост химической промышленности ускоренными темпами. Намечено довести производство минеральных удобрений в 1960 г. до 19,6 млн. *т*, кальцинированной соды до 2,42 млн. *т*, каустической соды до 1 млн. *т*, искусственного и синтетического волокна до 330 тыс. *т*, цемента до 55 млн. *т* и т. д. Одной из важнейших задач химической промышленности СССР в шестой пятилетке является резкое повышение использования нефтяных и природных газов и нефтепродуктов для производства синтетического каучука, аммиака, спиртов, моющих средств и других химических продуктов в целях значительного сокращения расхода на их производство пищевого сырья. Одновременно с этим предусматривается значительный рост продукции промышленности химического машиностроения. Выпуск химического оборудования в 1960 г. определен в 208 тыс. *т*, что составит 184% по отношению к 1955 г. План развития химической промышленности в шестом пятилетии основывается на соответствующем развитии энергетической

базы. Предусмотрено увеличить производство электроэнергии в стране на 188% к уровню 1955 г. и довести выработку в 1960 г. до 320 млрд. *квт-ч* против 1,9 млрд. в 1913 г.

В развитии химической промышленности большая заслуга принадлежит химической науке. С первых дней существования Советского государства придавалось огромное значение развитию науки в нашей стране, ее роли и участию в народном хозяйстве. Было положено начало созданию большой сети научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений, которые позднее сыграли выдающуюся роль в развитии науки и индустриализации страны.

Вскоре после Октябрьской революции были основаны, в частности, такие научно-исследовательские химические институты, как Физико-химический институт имени Карпова (в 1918 г.), Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгисидам (НИУИФ) (1919 г.), Государственный институт прикладной химии (1920 г.) и др. Позднее были созданы: Государственный институт азотной промышленности, Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС), Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей, Институты чистых реактивов, синтетического каучука, резиновой промышленности, шинной промышленности, пластических масс, синтетических спиртов, искусственного волокна, горно-химический, содовой промышленности, лако-красочной промышленности, стекла, стеклянного волокна, цемента, строительной и электротехнической керамики, химического машиностроения, кислородного машиностроения и другие, а также ряд институтов по проектированию предприятий химической промышленности и большая сеть заводских лабораторий.

Значительное число химических научно-исследовательских институтов и лабораторий имеется в настоящее время не только в химической промышленности, но и в ряде смежных отраслей: нефтяной, пищевой, текстильной, угольной, авиационной, строительных материалов, радио-технической, металлургической, здравоохранения, сельского хозяйства, транспорта, связи и т. д. Промышленные научно-исследовательские институты и лаборатории решают главным образом задачи, связанные с удовлетворением текущих нужд производства, а также с усовершенствованием и разработкой новых технологических процессов и химической аппаратуры; во многих из них разрабатываются и крупные теоретические проблемы. Решение общенаучных и теоретических проблем химии и химической технологии является главной задачей химических лабораторий, институтов Академии наук СССР и Академий союзных республик, которые созданы, так же в основном, в послереволюционный период. Многочисленные работы ученых химиков нашей страны не только обогатили и продвинули вперед науку, но и оказали существенное влияние на развитие химической промышленности.

На основе физико-химического анализа академик Н. С. Курнаков с сотрудниками творчески развил химию и технологию природных солей и металлических сплавов, которые были использованы для создания в СССР промышленности калийных, магниевых, сернокислых и других солей и ряда металлических сплавов. Работы Э. В. Брицке, Д. Н. Прянишникова А. Е. Ферсмана, П. И. Преображенского и других сыграли большую роль в создании в СССР промышленности минеральных удобрений и сырьевой базы. Работы П. П. Шорыгина и его школы оказали влияние на развитие производства искусственного волокна и химической переработки целлюлозы.

Научные исследования М. И. Ильинского, А. Е. Порай-Кошица, Н. Н. Ворожцова и их сотрудников во многом содействовали развитию промышленности органических полупродуктов, красителей и других сложных органических препаратов. Много ценного внесли в химико-фармацевтическую промышленность труды А. Е. Чичибабина, А. П. Орехова,

В. М. Родионова и др. Выдающиеся исследования А. Н. Баха и его школы послужили основой для создания производства витаминов и промышленного освоения многочисленных биохимических процессов.

Огромная заслуга принадлежит Н. Д. Зелинскому с его обширной научной школой, С. С. Наметкину и многим другим в создании промышленных процессов химической переработки нефти. Большое влияние на развитие промышленности пластических масс и синтетического каучука оказали работы советских ученых в области синтеза высокополимерных материалов и изучения влияния строения исходных веществ на свойство получаемых высокополимеров.

Разработка метода синтеза кремнийорганических полимеров в СССР положила начало новым принципам создания высокотемпературоустойчивых масел, каучуков, электроизоляционных материалов и явилось основой для организации новой отрасли химической промышленности. Существенное развитие получили исследования в области реакций оборванной полимеризации — теломеризации, оказывающие существенное влияние на развитие промышленности синтетических волокон. Работы А. Е. Фаворского и его учеников заложили основы химии ацетилена и промышленного использования его для синтеза важнейших органических веществ.

Большие успехи достигнуты в химии и технологии силикатов, приведшие к созданию новых типов вяжущих веществ, разнообразных видов радиотехнической керамики, новых высокоогнеупорных материалов и т. п. (работы А. А. Байкова, И. В. Гребенщикова и др.).

В Советском Союзе была создана теория цепных разветвляющихся реакций, на которой основаны промышленные процессы горения, окисления, взрывов, хлорирования, полимеризации и пр. Автор этой теории акад. Н. Н. Семенов совместно с английским ученым Хиншельвудом был удостоен в 1956 г. нобелевской премии. Многочисленные работы Н. Н. Семенова и его школы оказали большое влияние на создание промышленного производства некоторых важных органических продуктов. Изучению механизма цепных реакций существенно помогают новые методы, в частности, методы масс-спектроскопии, метод парамагнитного резонанса, разработанный Е. К. Завойским, и новый кинетический метод применения меченых атомов.

Многие ученые и инженеры-химики Советского Союза активно участвовали в решении ряда серьезных проблем ядерной физики и мирного использования атомной энергии, а также ракетной техники. Советские ученые разрешили немало других крупных научно-технических задач. В качестве примеров можно указать на некоторые промышленные методы и процессы, разработанные и осуществленные впервые в нашей стране.

Большое теоретическое и практическое значение в разработке проблемы синтеза каучука имели выдающиеся работы С. В. Лебедева и его учеников; в 1928 г. им был разработан промышленный способ получения дивинила из спирта и полимеризация его. В июле 1932 г. в Советском Союзе впервые в мире был пущен первый крупный завод синтетического каучука. Завод был оснащен оригинальной аппаратурой, сконструированной и изготовленной под руководством молодых советских инженеров-химиков. В настоящее время по методу С. В. Лебедева успешно работают несколько крупных заводов синтетического каучука. Сополимеризацией дивинила с другими компонентами получается целая гамма промышленных каучуков с различными физико-химическими и механическими свойствами.

Важное значение имели работы по синтезу изопренового каучука регулярной структуры, приближающегося по основным свойствам к натуральному. Ученики и последователи С. В. Лебедева разработали два промышленных процесса получения изопрена высокой степени чистоты. По первому способу процесс осуществляется в две стадии. В первой стадии из изобутилена и формальдегида получается диметилдиоксан, который во

второй стадии каталитически превращается в изопрен. По второму способу получение изопрена осуществляется путем каталитического дегидрирования изопентана.

П. Г. Сергеевым и Р. Ю. Удрисом с сотрудниками были успешно проведены исследования по принципиально новому пути получения фенола. Начатые в 1939 г. работы по окислению изопропилбензола привели к изящной и технически совершенной схеме получения фенола: изопропилбензол, получаемый алкилированием бензола пропиленом, окисляется кислородом воздуха до гидроперекиси, которая при разложении дает фенол и ацетон. Крупное промышленное производство фенола по этому методу было начато в 1949 г. Этот метод и технология дают возможность получения других оксипроизводных ароматического ряда и кетонов, имеющих существенно важное значение.

Большое значение имели работы по синтезу метилстирола. В 1943 г. Р. Ю. Удрисом была открыта интересная реакция расщепления гидроперекиси изопропилбензола (кумола) с образованием диметилфенилкарбинола. Группой инженеров-химиков под руководством основных авторов метода была разработана технология и оригинальное аппаратурное оформление процесса. Промышленное освоение метода было завершено в 1953 г.

Необходимость получения этилового спирта — основного сырья для производства синтетического каучука — наиболее экономичным способом привлекла внимание исследователей еще в 1930—1932 гг. В результате фундаментальных работ, проведенных в этой области был создан метод прямой гидратации этилена в этиловый спирт. В качестве сырья в этом методе применяется этилен с концентрацией 97—98%, поставляемый нефтеперерабатывающей промышленностью. Построенные и введенные в эксплуатацию в СССР заводы убедительно характеризуют преимущество этого метода получения этилового спирта в сравнении с другими.

Следует отметить важные работы по получению анилина методом каталитического восстановления нитробензола, проведенных научно-исследовательским институтом полупродуктов и красителей. В результате успешно разрешена задача промышленного производства анилина каталитическим восстановлением нитробензола водородом в газовой фазе. В том же институте разработан промышленный метод окисления нафталина во фталевый ангидрид на пылевидном катализаторе в кипящем слое и создана конструкция контактного аппарата для этого процесса. Такой метод получения фталевого ангидрида обеспечивает возможность создания простых агрегатов большой производительности и полной автоматизации контроля и регулирования всех параметров технологического процесса.

Государственным институтом азотной промышленности разработан и освоен в промышленном масштабе процесс газификации низкосортных топлив (бурых углей, торфа и др.) в газогенераторе с «кипящим слоем» большой производительности с применением обогащенного кислородом воздуха. Первый промышленный агрегат ГИАП-1 для газификации мелкозернистой фракции (0—12 *мм*) угля начал эксплуатироваться с февраля 1950 г. на Чирчикском электрохимическом комбинате. В настоящее время новые газогенераторы используются для производства технологического газа на ряде новых заводов в СССР, Болгарии, Китайской Народной Республике.

В Научно-исследовательском институте удобрений и инсектофунгисидов разработан и освоен в промышленном масштабе процесс обжига серного колчедана во взвешенном состоянии и в печах с «кипящим слоем». Производительность этих печей при работе на дробленом колчедане более чем в 10 раз превышает удельную производительность механических полочных печей. Степень выгорания серы составляет 98,9—99%. Одновременно с получением обжиговых газов на каждую тонну колчедана производится 1,1—1,2 *т* пара давлением до 6 *атм*. Работа печей полностью автоматизирована, физический труд печников практически не

применяется. Этот процесс имеет особенно важное значение для СССР, так как пириты, главным образом в виде флотационных «хвостов» с обогатительных фабрик медеплавильных заводов, являются основным сырьем в производстве серной кислоты. Печи с «кипящим слоем» находят все более широкое применение для обжига цинковых концентратов. На цинковых заводах Советского Союза в настоящее время обжигается методом кипящего слоя свыше 50% всех перерабатываемых цинковых концентратов.

Инженерами Карагандинского угольного бассейна разработан и успешно осваивается в промышленном масштабе способ обогащения углей при помощи псевдоожиженного воздухом сыпучего мелкозернистого материала. Новый способ разделения кусковых материалов по удельному весу имеет широкие перспективы применения в других отраслях горнорудной промышленности.

В МХТИ им. Менделеева незадолго до второй мировой войны были начаты работы по получению пеностекла, завершившиеся созданием промышленных методов производства этого нового вида строительного материала, обладающего малым удельным весом и высокими термоизоляционными и звукоизоляционными свойствами. В 1948—1951 гг. была создана технология получения сверхпрочного камня на основе мелкоизмельченного корунда. Этот материал в настоящее время производится в промышленном масштабе и применяется для изготовления режущего инструмента для холодной обработки металлов, а также для изготовления различных деталей, применяемых в условиях, где требуется большое сопротивление истирающему действию.

Разработан новый метод производства прочных конструкционных материалов на основе пластических масс, армированных тонкими плоскопараллельными стеклянными волокнами в напряженном состоянии.

За последние десятилетия в химической промышленности произошли не только количественные, но огромные качественные изменения. Характерным для заводов химической промышленности стало разнообразие сложнейшей техники, автоматизация производства, замена периодических процессов высокопроизводительными, непрерывными процессами, широкое применение процессов катализа в производстве неорганических и органических веществ, развитие высокопроизводительной системы внутризаводского транспорта, представляющего собой комплекс многочисленных и разнообразных массовопоточных способов, перемещения материалов и т. п.

В связи с этим химическая технология как наука приобрела новое содержание; из описательной она превратилась в науку, представляющую собой синтез инженерных дисциплин, опирающихся на солидный фундамент химии, физики и математики. Центральное ядро химической технологии как науки составляет учение об основных процессах и аппаратах химических производств и общих закономерностях химико-технологических процессов. Эта наука под воздействием требований промышленности в современном ее виде и значении начала создаваться в начале 20-х годов нашего века в ряде стран. В России в предреволюционные годы основы этой науки были заложены известными учеными-инженерами: А. К. Крупским в Петербургском технологическом институте и И. А. Тищенко в Московском высшем техническом училище. Особенно быстро эта наука начала развиваться в нашей стране после Великой Октябрьской социалистической революции.

С начала индустриализации страны и особенно в период после Великой Отечественной войны в СССР широким фронтом развернулись научно-исследовательские работы по изучению важнейших процессов химической технологии: абсорбции, адсорбции, ректификации, экстракции, молекулярной дистилляции, ионному обмену, сушке, фильтрации, кристалли-

зации, перемешиванию, флотации и т. п. и разработке новых типов химической аппаратуры. Значительная часть этих работ выполняется в лабораториях высших учебных заведений.

Развитие химической науки и промышленности немыслимо без подготовки во все возрастающих количествах высококвалифицированных кадров инженеров и ученых. Дифференциация химической науки и промышленности, с одной стороны, и процесс взаимного влияния отдельных ее отраслей, с другой,— предъявляют требования подготовки кадров химиков различных специальностей на высокой общетеоретической основе. Этот принцип находит свое отражение в системе высшего образования в СССР.

С первых лет существования Советского государства были приняты серьезные меры по развитию высшего образования в стране с целью создания значительных кадров интеллигенции по отдельным отраслям знания. Высшее образование в нашей стране получило огромное развитие. Среди специалистов, выпускаемых советской высшей школой, большое место занимают инженеры химики-технологи и химики с университетским образованием. В дореволюционной России кадры русских химиков с высшим образованием исчислялись лишь несколькими сотнями. В послереволюционные годы подготовка специалистов химиков приобрела широкий размах, и число химиков с высшим образованием составляет теперь многие десятки тысяч. Подготовка Советской высшей школой химиков с университетским образованием, химиков-технологов и инженеров-механиков для химической и родственных отраслей промышленности в основном обеспечивает потребности химической науки и промышленности.

Сороковую годовщину Великого Октября советские химики-ученые и инженеры встречают с чувством огромной гордости за успехи нашего народа, за достижения нашей химической науки и промышленности. Вместе с тем они не могут забывать, что по производству многих химических продуктов потребности страны еще далеко не удовлетворяются, что по отдельным отраслям химической науки у нас еще имеются серьезные отставания.

Встречая Великую годовщину основания нашего социалистического государства, советские химики полны решимости приложить все силы для выполнения решений XX съезда КПСС, увеличить свой вклад в быстрейшее развитие химической науки и промышленности.

Н. М. Жаворонков

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

П. А. РЕБИНДЕР

НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ РАЗВИТИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР 31 октября 1957 г.

За последние 10 лет, главным образом в работах коллектива советских ученых, выросла новая область физико-химической науки — физико-химическая механика, развивающаяся на границе между физической и коллоидной химией, молекулярной физикой твердого тела и механикой материалов. Основная цель этой новой пограничной области знания [1] состоит: 1) в выяснении закономерностей и механизма образования твердых тел с заданной структурой и механическими свойствами и 2) в изучении механизма процессов деформации и разрушения твердых тел с учетом влияния физико-химических факторов — состава и структуры тела, температуры и влияния среды для установления оптимальных условий механической обработки различного рода твердых тел давлением, резанием и тонким измельчением.

Таким образом развитие физико-химической механики связано с двумя новыми актуальными проблемами современной коллоидной химии или, правильнее, физико-химии дисперсных систем и поверхностных явлений: 1) проблемами структурообразования [2], т. е. развития пространственной структуры путем беспорядочного сцепления частиц в жидкой среде с сохранением тонких прослоек между ними, путем срастания кристалликов или развития сетки полимера и 2) проблемами диспергирования твердых тел—развития в них новых поверхностей в процессах деформации и разрушения [1]. Эти две основные проблемы коллоидной химии тесно связаны друг с другом: с одной стороны, механические свойства твердых тел и промежуточных между твердыми телами и жидкостями структурированных систем определяются характером развивающейся в них структуры; с другой стороны, процессы структурообразования в ряде случаев могут идти только при высокой дисперсности исходной твердой фазы, что достигается эффективным диспергированием в данной поверхностно-активной среде. Именно таковы процессы коагуляционного тиксотропного структурообразования в превращениях золь — гель, столь характерных для коллоидных (предельно высокодисперсных) двухфазных систем. Мы видим, что физико-химическая механика включает в себя проблемы реологии, т. е. исследование кинетики развития деформаций и релаксационных процессов в структурированных системах и твердых телах, но никоим образом не исчерпывается этими проблемами. Основной задачей, определяющей выдающееся практическое значение и своеобразие физико-химической механики как основы ряда важнейших областей технологии, является получение строительных материалов — бетонов, а также сплавов с заданными механическими свойствами и структурой.

В соответствии с указанными двумя разделами физико-химической механики, — структурообразования, с одной стороны, процессов деформирования и разрушения, — с другой, мы рассмотрим некоторые итоги

развития этой области за последнее время в работах Отдела дисперсных систем Института физической химии АН СССР и кафедры коллоидной химии Московского университета.

Наши работы с Сегаловой и Серб-Сербиной [2—6] показали, что следует различать два типа пространственных структур: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные структуры. В коагуляционных структурах частицы дисперсной фазы связаны в беспорядочную пространственную сетку так, что по микроплощадкам контакта остаются весьма тонкие прослойки жидкой среды. Вследствие этого такие структуры обладают сравнительно низкой прочностью и вместе с тем ярко выраженной пластичностью — способностью к весьма большим остаточным деформациям без разрушения. Независимо от природы твердых частиц, образующих эти структуры, они проявляют, как мы показали, удивительную способность к замедленным упругим деформациям — резко выраженному упругому последействию, являясь по этому признаку системами, переходными к эластомерам — каучукам и их растворам. Вместе с тем коагуляционные структуры обладают совершенной тиксотропией, т. е. способностью самопроизвольно восстанавливать свою наибольшую прочность после механического разрушения в результате постепенного развития каркаса при благоприятных соударениях частиц в броуновском движении, как это было показано нами на разнообразных системах (коллоидные суспензии стеарата кальция в углеводородах, бентонитовых глин в воде, гидрозоли окиси алюминия и пятиокиси ванадия).

В противоположность коагуляционным, конденсационно-кристаллизационные структуры возникают при действии наибольших сил сцепления — химических сил, т. е. главных валентностей, как при образовании пространственных полимеров, например в студнях кремнекислоты или при вулканизации линейных полимеров. Весьма распространенные кристаллизационные структуры образуются прямым срастанием кристалликов твердой фазы, возникающей из пересыщенного раствора или переохлажденного расплава или при спекании твердых частиц (цементный камень, чистые металлы и сплавы, керамика и металлокерамика). Эти структуры обладают наибольшей прочностью, сами по себе характеризуются хрупким разрывом, неспособностью к остаточным деформациям и полным отсутствием тиксотропных свойств — они разрушаются необратимо. Пластичность или эластичность таких предельно прочных структур вызвана соответствующими свойствами самих структурных элементов, т. е. частиц, образующих структуру,— кристалликов или макромолекул. Именно этим обусловлена пластичность металлов, наибольшая у монокристаллов, или эластичность вулканизатов — резин и студней кремнекислоты. Мы показали, что эти студни действительно полностью нетиксотропны и дают эластично-хрупкий разрыв, т. е. не способны к истинному течению, за которое может быть ошибочно принята очень замедленная, но вполне обратимая по величине, т. е. высокоэластическая деформация. В соответствии с этим в последнее время Каргиным и Слонимским показано, что истинное течение, т. е. образование остаточных деформаций в пространственных полимерах, может быть только химическим процессом — результатом местной деструкции и рекомбинации обрывков цепей уже в деформированном состоянии.

Прочность кристаллизационных структур, т. е. поликристаллических твердых тел, при данной кристаллической решетке отдельных элементов структуры — микрокристалликов — определяется их размерами (дисперсностью), взаиморасположением (отсутствием ориентации или ее степенью), условиями срастания и пористостью. Это позволяет в широких пределах при помощи физико-химических факторов, прежде всего посредством различных адсорбирующихся добавок и условий образования новой фазы (степени пересыщения), в широком диапазоне управлять механи-

ческими свойствами возникающих структур на разных этапах их развития. Теория структурообразования составляет научную основу получения высококачественных твердых материалов — бетонов (в результате гидратационного твердения цементов), битумов, пластиков и резин с активными наполнителями, наконец, сплавов различного назначения.

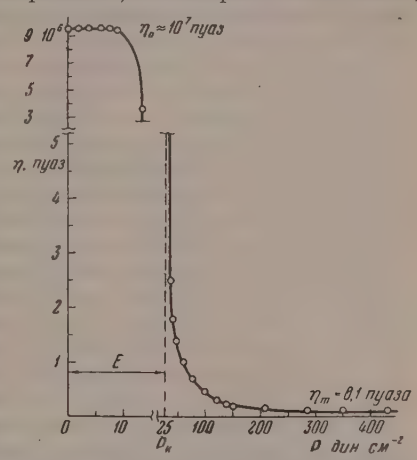
Коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные структуры генетически взаимосвязаны — они могут переходить друг в друга при определенных условиях: при механическом разрушении — диспергировании кристаллизационных структур, особенно в среде, по отношению к которой они достаточно лиофильны (мыла в воде или в углеводородных жидкостях), обломки кристаллизационной структуры образуют тиксотропную коагуляционную структуру, которая поэтому называется нами иногда диспергационной. Это соответствует резкому падению прочности при первом разрушении с полной обратимостью восстановления тиксотропной прочности при последующих разрушениях. Кристаллизационные структуры могут также возникать при твердении минеральных вяжущих веществ за счет связывания вырастающими из окружающей среды кристалликами первичной коагуляционной структуры сравнительно более крупных частиц. Наконец, при постепенном осторожном высушивании предельно плотных коагуляционных структур частицы сближаются в участках контакта, и система постепенно приближается к кристаллизационной структуре как при генезисе осадочных пород. Представление о двух видах структурообразования составляет основу теории твердения гидратационных вяжущих — извести, гипса, цемента и таким образом — физико-химическую основу для разработки теории бетонов.

Замечательные особенности коагуляционных структур можно рассмотреть на двух примерах [2, 3]:

1. Хорошо известно, что типично тиксотропные суспензии бентонитовых глин со временем переходят в состояние тиксотропного геля в результате развития пластичной твердообразной пространственной сетки. В суспензиях с предельно упрочнившейся структурой наблюдается упругая область, ограниченная пределом текучести, а при больших напряжениях развивается стационарное течение в условиях разрушенной структуры с различной степенью разрушения в потоке. Так как в тиксотропных структурах следует всегда предполагать наличие тонких остаточных прослоек жидкой среды между сцепляющимися частицами, можно считать, что даже при самых малых напряжениях сдвига ниже предела текучести, т. е. в упругой области, в предельно упрочнившейся структуре должно наблюдаться медленное течение типа ползучести, остававшееся не замеченным в обычных опытах вследствие весьма высокой вязкости. Это действительно и было установлено в тонких измерениях, проведенных Абдурагимовой [6] в нашей лаборатории на крутильном приборе типа Шведова в узком зазоре между коаксиальными цилиндрами. Итоговый результат представлен на фиг. 1 в виде зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига, поддерживающего стационарное течение. Мы видим, что при переходе от больших к все уменьшающимся напряжениям сдвига, если каждый раз дожидаться предельного упрочнения структуры, наблюдается непрерывное возрастание вязкости от наименьшего предельного значения, соответствующего предельно разрушенной в потоке структуре, до ухода в практическую бесконечность при напряжении $P_k = 25$ *дин*$\cdot$*см*$^{-2}$, определяющем практический предел текучести (упругости). При переходе к напряжениям ниже этого предела вязкость увеличивается скачком на 8 порядков и достигает постоянной величины — предельной наибольшей вязкости $\sim 10^7$ *пуаз*. В этой квази-упругой области течение происходит в практически неразрушенной структуре.

2. В равновесных, термодинамически устойчивых полуколлоидных растворах, каковы водные растворы мылообразных поверхностно-активных веществ, равновесная кривая распределения при повышении концен-

трации или понижении температуры непрерывно смещается в сторону более крупных мицелл (ультрамикрокристалликов). При этом развивается пространственная структура геля. Таким образом осуществляется переход: истинный раствор → золь → гель. Аналогично изменениям температуры и концентрации действуют и добавки, коагулирующие или пептизирующие мицеллы. В таких системах, как известно, наблюдаются явления солюбилизации — растворения углеводородов в мицеллах мыла (индуцированная или коллоидная растворимость). Наши работы показали, что образование пространственной структуры геля при повышении концентрации мылообразного полуколлоида связано с изменением типа образующихся мицелл, а потому влечет за собой повышение удельной индуцированной растворимости (в молях углеводорода на 1 *мол* мыла) при возникновении структуры геля [7]. В сравнительно разбавленных растворах, но выше критической концентрации мицеллообразования, возникают сфероидальные мицеллы, построенные соответственно минимуму свободной поверхностной энергии с ядром из углеводородных цепей и наружной гидратированной оболочкой из полярных групп. Представления о таких сфероидальных мицеллах было выдвинуто более 20 лет назад независимо Гартлеем и мною. При возрастании концентрации мыла — олеата натрия до 0,33 *мол/л*, наибольшая предельная вязкость η_0 возрастает всего в 10 раз до 0,1 пуаза (при 20°), и в этой области удельная солюбилизация остается постоянной. При дальнейшем же росте концентрации мыла до 0,53 *мол/л* η_0 возрастает до 100 пуаз, т. е. в тысячу раз, и далее достигает при 0,8 *мол/л* 10^4 пуаз. При этом все в большей степени имеет место переход сфероидальных мицелл в слоистые, что и способствует развитию пространственной структуры и сопровождается повышением удельной солюбилизации углеводорода. Любопытным является влияние добавок этих солюбилизуемых веществ на структурно-механические свойства геля мыла. Так, по опытам Маркиной [7], при введении в раствор олеата натрия (0,8 *мол/л*), 0,22 *мол* додекана на 1 *мол* мыла предельная вязкость снижается в 200 тысяч раз с 10^4 до 0,05 пуаза: при разбухании слоистых мицелл в результате поглощения ими углеводорода эти мицеллы распадаются на сфероидальные мицеллы, подобные капелькам стабилизованной эмульсии углеводорода в воде. Такие ультрамикрокапельки защищены от коагуляционного сцепления гидрофильными оболочками, что вызывает резкое разжижение структуры, т. е. переход гель → золь, и эквивалентно как бы значительному разбавлению раствора мыла.



Фиг. 1. Зависимость эффективной вязкости $\eta = P/\frac{d\varepsilon}{d\tau}$ от напряжения сдвига P в условиях однородного сдвига в установившемся потоке $\left(\frac{d\varepsilon}{d\tau}\right.$ — скорость сдвига$\left.\right)$ для предельно упрочнившейся тиксотропной коагуляционной структуры (10% суспензии огланлинского бентонита в воде); $t = 20$°C

Добавки полярных поверхностно-активных веществ с более короткими углеводородными цепями, которые сами по себе не образуют мицелл и пространственных структур в водном растворе, вызывают обратное действие — резкое упрочнение структуры геля мыла вследствие образования дополнительных связей: добавка 0,08 *мол* октилового спирта на 1 *мол* мыла повышает предельную вязкость в тысячи раз — более чем до 10^7 пуаз с появлением явственно твердообразной структуры геля.

Эти примеры наглядно указывают на возможность управления образующейся структурой и ее механическими свойствами посредством добавок различного рода.

Переходя к области кристаллизационных структур, ограничимся здесь рассмотрением наиболее интересного случая структур твердого тела — мелкокристаллического сростка, возникающего при выкристаллизовывании новой фазы из пересыщенного раствора в недрах первоначальной коагуляционной структуры твердых частиц, замешанных с водой в виде пасты — предельно концентрированной суспензии. Именно таковы кристаллизационные структуры, развивающиеся в строительных растворах или бетонных смесях на основе минеральных вяжущих веществ— извести, гипса, цементов — в процессах гидратационного твердения [8—10]. Если рассматривать итоговый баланс химических превращений, то процесс гидратации указанных вяжущих сводится, как мы теперь знаем, к постепенному растворению всего первоначального дисперсного вяжущего и к выкристаллизовыванию гидратного новообразования из пересыщенного раствора. При этом нельзя забывать о важной, так сказать, инициирующей роли адсорбционного взаимодействия воды с раскрывающимися поверхностями в поверхностных дефектах кристаллических решеток вяжущих веществ — негашеной извести, полуводного гипса, таких минералов цементного клинкера, как трехкальциевый алюминат. Эти процессы могут являться начальной стадией растворения, т. е. образования раствора, пересыщенного по отношению к гидратному новообразованию — продукту гидратации — в виде не очень мелких кристалликов [10—13].

С другой стороны, как коагуляционным, так и кристаллизационным структурообразованием можно управлять на начальной стадии процесса твердения — на стадии схватывания совместным действием добавок поверхностно-активных веществ — пластификаторов различного рода и механической — вибрационной обработки, обеспечивающей активацию вяжущего, разрушение и предельное уплотнение структуры. Совместное действие этих обоих видов факторов — механического и адсорбционного — взято Михайловым в основу рациональной технологии приготовления жестких и быстро твердеющих бетонных смесей для получения высококачественного, прочного и долговечного бетона, особенно на заводах бетонных и железобетонных строительных деталей [14].

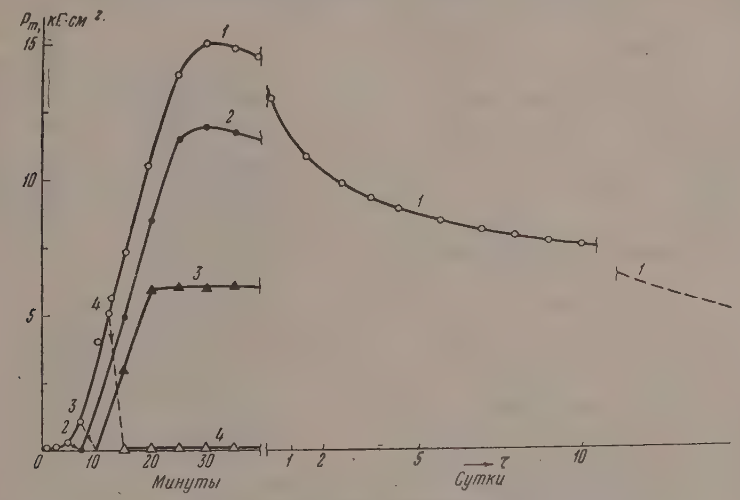
Действие адсорбирующихся добавок — поверхностно-активных пластификаторов — сводится в основном к двум большим группам эффектов:

1. К стабилизации суспензии частиц первичного вяжущего вещества и возникающих кристалликов новообразований, т. е. к предотвращению развития коагуляционной структуры, а также к замедлению срастания кристалликов гидратного новообразования. Такое стабилизующее действие пластифицирующих добавок, резко понижая прочность начальных структур, обеспечивает возможность предельного уплотнения даже сравнительно слабым механическим воздействием.

2. Адсорбируясь на первичных частицах вяжущего вещества, поверхностно-активные добавки могут замедлять процесс их растворения. Адсорбируясь же на зародышах кристаллизации новой фазы при их возникновении, поверхностно-активные добавки замедляют рост кристалликов и нарастание прочности кристаллизационной структуры на начальном этапе, обеспечивая в дальнейшем образование более мелкозернистой кристаллической структуры цементного камня в бетонах (адсорбционное модифицирование кристаллизации).

Обе эти группы эффектов обеспечивают главную задачу современной технологии бетонов — создать на время приготовления бетонной смеси и ее укладки в форму или опалубку достаточно длительный индукционный период процесса твердения, на котором дисперсная смесь сохраняет свою пластичность (удобоподвижность) с тем, чтобы после окончания укладки, в предельно плотной структуре, дальнейший процесс твердения завер-

шался наиболее полно и с наибольшей скоростью. Если эффекты первой группы—стабилизующее действие, как понижение прочности коагуляционной структуры могут быть заменены механическим (вибрационным) воздействием соответствующей интенсивности, разрушающим возникающую структуру на начальном этапе, то эффекты второй группы — адсорбционное замедление развития кристаллизационной структуры на начальной стадии, по-видимому, не может быть заменено механическими воздействиями. В целом наилучших результатов здесь можно достичь совместным приме-



Фиг. 2. Кинетика роста пластической прочности (P_m) структуры в гипсовой пасте из 30 г $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ + 70 г чистого молотого кварцевого песка + + 50 г воды ($B/T = 0{,}5$): *1* — неразрушавшаяся структура (перетиралась при затворении 1—3 *мин*); *2* — структура разрушалась (вторично перетиралась в течение 2 *мин*) через 5 *мин*; *3* —то же, через 7 *мин*; *4* — то же, через 12 *мин*

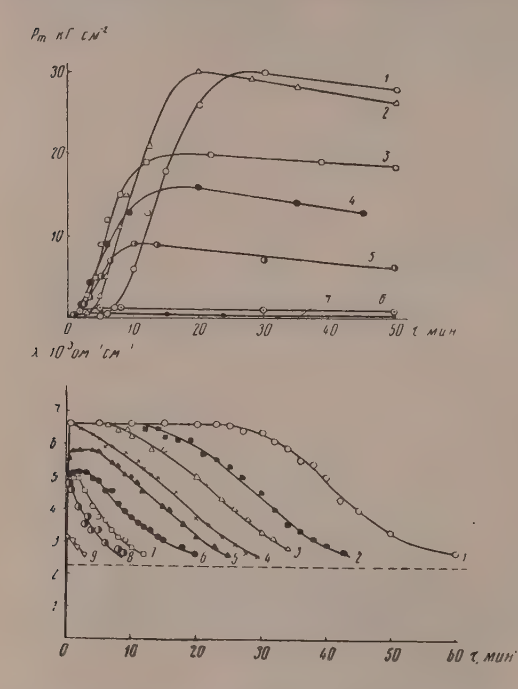
Прочность первоначальной коагуляционной структуры $\approx$1—10 $Г \cdot см^2$, наибольшая прочность кристаллизационной структуры через 30 *мин* (время полного превращения в дигидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)$\approx$15000 $Г \cdot см^{-2}$

нением как оптимального механического воздействия, так и оптимальных добавок поверхностно-активных пластификаторов. Применение таких добавок позволяет значительно снизить интенсивность (мощность) оптимального механического воздействия, а применение интенсивного вибрирования или вибропрессования в свою очередь изменяет условия действия адсорбирующихся добавок и позволяет использовать гораздо большее их разнообразие, например перейти от гидрофильных к гидрофобным пластификаторам.

Закономерности развития кристаллизационных структур при твердении гидратационных вяжущих были изучены Сегаловой с Лукьяновой, Измайловой и Соловьевой [10, 12, 13]. Эти закономерности могут быть иллюстрированы на простейшем примере твердения полуводного гипса в концентрированных водных суспензиях (фиг. 2—3).

Фиг. 2 показывает наличие заметного индукционного периода, соответствующего коагуляционной структуре, на основе которой далее развивается кристаллизационная структура, теряющая способность к обратимому восстановлению после разрушения (перетирания) на последующих этапах развития. Наибольшее значение прочности достигается одновременно с полной гидратацией, т. е. превращением всего полуводного гипса путем кристаллизации через пересыщенный раствор в двуводный гипс, образующий структуру камня. Картина кинетики развития прочности

кристаллизационной структуры и способность ее к восстановлению после перетирания находится в полном соответствии с кинетикой пересыщения сравнительно разбавленных суспензий полуводного гипса, изученной кондуктометрически. Мы видим, что предельно высокое пересыщение, быстро возникая, устойчиво сохраняется в водной среде суспензии до тех пор, пока скорость поступления ионов при растворении первичной твер-



Фиг. 3. Нижний график: кривая *1* — кинетика пересыщения по удельной электропроводности в водной среде суспензии 25 *г* $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ в 500 *г* воды; кривые *2*—*9*—то же, но с возрастающими добавками продукта гидратации — дигидрата ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$): *2* — 2 *г*; *3* — 10 *г*; *4* — 20 *г*; *5* — 25 *г*; *6* — 50 *г*; *7* — 75 *г*; *8* — 100 *г*; *9* — 200 *г*

Верхний график — кинетика роста пластической прочности *P* соответствующих паст из 30 *г* гипса ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) + +70 *г* кварцевого песка + 50 *г* воды, в которых возрастающая часть песка замещена двуводным гипсом:

Кривые	1	2	3	4	5	6	7
песка в *г*	70	68	65	60	50	20	0
дигидрата в *г* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	0	2	5	10	20	50	70

дой фазы компенсирует скорость убыли этих ионов из раствора вследствие выкристаллизовывания гидратного новообразования. Повышение содержания дисперсной твердой фазы — первичного вяжущего в суспензии — не меняет верхнего уровня пересыщения, ускоряя лишь его спад в дальнейшем.

Далее из фиг. 3 видно чрезвычайно интересное влияние возрастающих добавок готового высокодисперсного дигидрата как на кинетику пересыщения, так и на развитие прочности кристаллизационной структуры. Введение таких добавок позволяет выяснить механизм нарастания прочности при кристаллизационном структурообразовании. Основную роль здесь играет срастание возникающих кристалликов, которое становится возможным лишь при достаточно быстром росте, т. е. при условии достаточно высоких пересыщений. При введении довольно значительных добавок готового новообразования сколь-нибудь высокие пересыщения достигнуты быть не могут из-за большой скорости выкристаллизовывания. Именно поэтому при перетирании паст из обычного полуводного гипса, без всяких добавок (как на фиг. 2), когда гидратация еще далеко не закончена, т. е. осталось много нерастворившегося вяжущего, дальнейшего нарастания прочности, т. е. развития кристаллизационной структуры, не происходит; при этом из раствора продолжает выкристаллизовываться дигидрат на поверхностях новообразований, уже возникших к этому времени в больших количествах: образуются хорошо развитые, близкие к термодинамически равновесным, кристаллы двуводного гипса, совершенно несросшиеся, однако, друг с другом, что соответствует в сотни раз меньшей

конечной прочности. Далее, из фиг. 2 ясно видно, что при дальнейшей длительной выдержке полностью затвердевшей кристаллизационной структуры двуводного гипса, в условиях равновесного давления водяных паров, т. е. без потери воды, наблюдается постепенное непрерывное понижение прочности, приводящее как бы к полному размоканию. Микроскопическое исследование показывает, что этот эффект является необратимым и связан с постепенной перекристаллизацией через раствор, заполняющий поры гипсового камня, термодинамически неустойчивых контактов срастания с неизбежно искаженной кристаллической решеткой, с образованием термодинамически более равновесных кристалликов дигидрата, не связанных друг с другом. Таким образом, эта постепенная самопроизвольная потеря прочности не сводится к адсорбционному понижению прочности и возникновению ползучести гипса, наблюдавшемуся Логгиновым в нашей лаборатории. В отличие от эффектов перекристаллизации контактов, эффекты адсорбционного понижения прочности являются вполне обратимыми при высушивании и возникают немедленно после увлажнения, не требуя, естественно, длительного времени, всегда связанного с перекристаллизацией в структуре.

Установленные нами явления перекристаллизации, связанные с потерей прочности, значительно ослабляются, практически вовсе исчезают при переходе к гораздо более плотным структурам с меньшим объемом пор, заполненных раствором, при так называемом водяном или влажном хранении. Далее эти эффекты становятся значительно слабее и наблюдаются лишь за более длительные времена на вяжущих веществах, гидратные новообразования которых значительно менее растворимы в воде. Именно таковы силикатно-алюминатные цементы (портландцемент), в которых конечная прочность кристаллизационной структуры определяется гидросиликатным твердением. Однако при длительном пребывании в водной среде, особенно в случае алюминатных цементов, такая перекристаллизация может служить гораздо более серьезной причиной потери прочности, чем рассматриваемая обычно коррозия бетона и цементного камня. Физико-химические процессы, неразрывно связанные с самим синтезом прочности, с образованием новой мелкокристаллической фазы могут играть здесь гораздо большую роль, чем общеизвестные процессы обычного химического разрушения или растворения.

* * *

Нашими работами уже давно было установлено [15, 16], что сопротивление твердых тел деформированию и разрушению, их стойкость при действии напряженных состояний, вызванных внешними силами, понижается вследствие адсорбции из окружающей среды или адсорбции поверхностно-активных примесей в случае их достаточной легкоподвижности в структуре твердого тела. Эти явления связаны с понижением поверхностной энергии σ на вновь образующихся поверхностях дефектов различного рода при деформациях, особенно на стадии предразрушения. Эффекты адсорбционной прочности и облегчения деформаций носят кинетический характер и связаны с облегчением, т. е. с ростом вероятности возникновения и развития поверхностных микро- и ультрамикрощелей и трещин, а также зародышей сдвигов при заданном напряженном состоянии под влиянием адсорбции.

Таким образом, наибольшие адсорбционные влияния внешней среды, как мы показали, наблюдаются при длительном воздействии благоприятных напряженных состояний в поверхностных слоях в условиях ползучести и разрыва при длительном или периодическом нагружении (усталостной прочности). В условиях нагружения тела в поверхностно-активной среде в еще большей степени приходится иметь в виду не столько прочность — понятие в значительной мере неопределенное, сколько стойкость или выносливость, т. е. время пребывания данного тела в нагруженном

состоянии до разрушения или появления значительной остаточной деформации. Именно стойкость или выносливость могут быть особенно резко понижены адсорбционным воздействием среды и примесей. Таким образом, адсорбция может вызвать по существу качественное изменение свойств деформируемого твердого тела.

Работа A и вероятность W развития зародышей сдвигов или трещин разрушения на основе слабых мест в деформированном твердом теле по аналогии с процессами образования новой фазы определяется величиной межфазной свободной энергии — поверхностного натяжения σ на границе с окружающей средой:

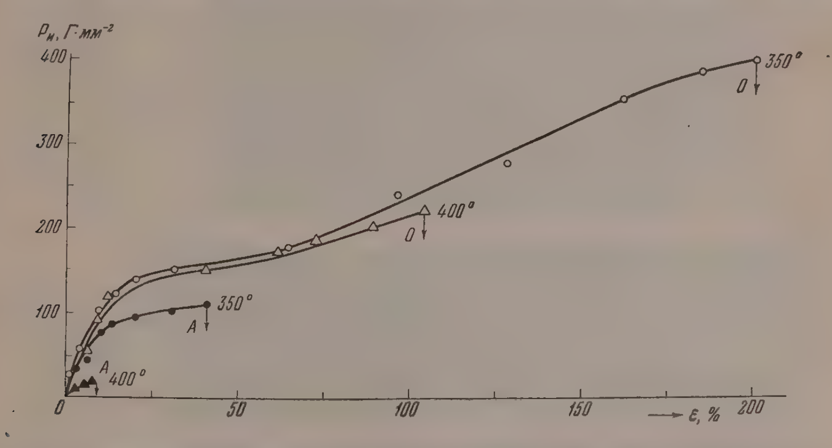
$$A \approx \sigma\delta_m^2; \quad W \sim C \exp\left(-\frac{\sigma\delta_m^2}{kT}\right); \quad C \sim \exp\frac{\beta P\delta_m^3}{kT}.$$

В этих приближенных выражениях C учитывает интенсивность и характер напряженного состояния; P — напряжение; β — безразмерный множитель, включающий и величину относительной деформации, для растягивающих напряжений $\beta > 0$, а для сжимающих $\beta < 0$; δ_m — среднее расстояние между дефектами в твердых телах — размер ультрамикроблочков, связанных резко ослабленным силами сцепления и соответствующих среднему размеру коллоидных частиц при их отшеплении в окружающую среду под действием теплового движения при данной температуре T. В случае достаточно малых поверхностных энергий на границе, т. е. достаточно лиофильных систем $\sigma < \sigma^* \sim \frac{kT}{\delta_m^2}$, диспергирование твердого тела по слабым местам — дефектам, происходит самопроизвольно, при помещении в данную среду в отсутствие внешних механических воздействий под влиянием одного только теплового движения (случай бентонита в воде, железа в ртути с образованием амальгам в виде коллоидных суспензий или меркурозолей железа). При этом граница самопроизвольного диспергирования σ^* растет с повышением температуры, составляя при комнатной температуре величину порядка 0,1 *эрг·см*$^{-2}$ и достигая при высоких температурах порядка тысяч градусов уже не очень низких значений, порядка 1 *эрг·см*$^{-2}$. Это соответствует более широкому распространению, чем обычно принято считать, устойчивых пирозолей и тиксотропных пирогелей, образующихся в металлических и неметаллических расплавах при высоких температурах. Следует иметь также в виду, что при повышении температуры резко убывает само межфазное натяжение вследствие увеличения взаимной растворимости при приближении к критической точке, которая соответствует исчезновению коллоидной фазы, т. е. безграничной взаимной растворимости с образованием истинного (однофазного) раствора. При $\sigma > \sigma^*$ диспергирование не может быть спонтанным и происходит только при действии напряженного состояния достаточной интенсивности. Условие механического разрушения в простейшем случае при $\sigma\delta_m^2 \gg kT$ принимает вид $\sigma < \beta P\delta_m$.

Нами подробно исследовано адсорбционное понижение прочности и облегчения деформации твердых тел различной природы под влиянием типичных поверхностно-активных веществ. Однако для твердых тел гораздо сильнее понижающими поверхностное натяжение являются жидкие расплавленные среды, близкие к ним по молекулярной природе [20]. Для металлов такими средами являются сравнительно легкоплавкие металлы и сплавы, и совершенно правильно Кишкин с сотрудниками [21] объясняют адсорбционным воздействием — понижением поверхностной энергии — разрушительные влияния такого рода, которые раньше приписывали межкристаллитной коррозии.

В работах Лихтмана и Кочановой [20] в нашей лаборатории недавно были установлены подобные весьма сильные эффекты как раз на монокристаллах, обладающих наивысшей пластичностью и, кроме того, ис-

ключающих влияние границ зерен. На фиг. 4 показано резкое возникновение хрупкости и понижение прочности в 10 раз и более, возникающее при нанесении на поверхность монокристалла цинка тонкого слоя олова при температурах выше точки плавления эвтектики цинк — олово. В случае же весьма малых растягивающих напряжений (значительно меньших предела текучести), те же покрытия поверхностно-активным металлом,



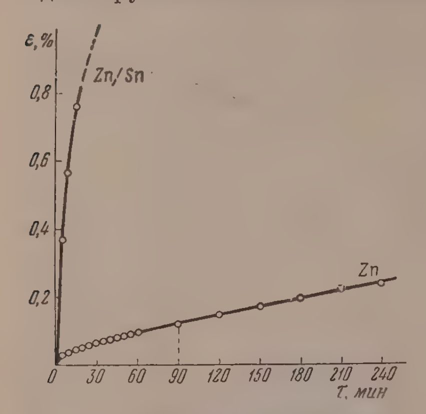
Фиг. 4. Диаграммы растяжения монокристаллов цинка: истинное напряжение $P_{н} = P_0\left(1 + \frac{\varepsilon}{100}\right)$, относительное удлинение $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%$ при постоянной скорости удлинения $\frac{d\varepsilon}{d\tau} = 15\%$ *мин*$^{-1}$ при 350 и 400°. *O* — чистые монокристаллы Zn (диаметром 0,5 *мм*), *A* — те же монокристаллы, покрытые тонким слоем олова (1 — 3μ). Стрелкой обозначен разрыв

как показано Лабзиным (Кафедра физики Саратовского педагогического института) в работе, ведущейся им под руководством Лихтмана, вызывают резкое повышение скорости пластического удлинения — ползучести или микрокрипа, как показано на фиг. 5.

Такие же эффекты резкого понижения прочности и появления хрупкости были установлены Рожанским и Перцовым [22] при комнатной температуре, при покрытии монокристаллов цинка или олова тонким слоем (~0,1 μ) ртути, жидкой в этих условиях. Слой ртути немедленно насыщался веществом исследуемого монокристалла (растворимость в ртути при 20° для Zn — 2,2%, для Sn — 0,6%). При этом был установлен интересный эффект полного устранения при повышении температуры явления катастрофической хрупкости амальгамированных кристаллов. В довольно узком (сорокаградусном) интервале температуры (от 120 до 160°) наблюдается резкий переход от хрупкого состояния к пластическому (фиг. 6) с полным восстановлением пластичности и прочности, характерных для чистого монокристалла цинка. В области промежуточных температур 130, 150° растянутый монокристалл, обнаруживающий до разрыва уже значительное пластическое удлинение, оказывается покрытым сеткой более или менее глубоких не до конца раскрывшихся трещин — лепестков, около которых монокристалл сильно упрочняется, что видно по малому удлинению (сохранению сечения) в местах развития трещин. Эти трещины становятся все более редкими при повышении температуры (фиг. 6), исчезая при температурах 160° и выше. Этот эффект обратим (не связан с потерями ртути испарением), т. е. хрупкость и понижение прочности вновь возникают при понижении температуры до 100° или ниже.

Понижение скорости деформации оказывается действующим аналогично повышению температуры в соответствии с уже приведенными опытами Лабзина по ползучести монокристаллов цинка, покрытых оловом.

Щукин [22] показал, как можно объяснить найденный резкий переход из хрупкого состояния в пластическое (т. е. восстановление пластичности) при повышении температуры, исходя из современной теории дислокаций в кристаллах. Образование трещины обычно связывается со скоплением группы дислокаций около различных препятствий (дефектов). Напряжение P_c, достаточное для образования трещины по Штро [23]:



Фиг. 5. Ползучесть монокристаллов цинка при $t = 354°$ (диаметр 1,0 *мм*, $\chi = 52°$) (относительное удлинение ε% — время τ) под постоянным малым растягивающим напряжением $P = 35$ *Г. мм*$^{-2}$; Zn — чистый монокристалл; Zn/Sn — монокристалл, покрытый тонким слоем олова (по опытам Лабзина)

$$P_c = \frac{12}{n} \cdot \frac{\sigma}{b},$$

где n — число заторможенных дислокаций, зависящее от проницаемости препятствия; b — величина вектора Бюргерса (атомное расстояние в плоскости скольжения). Таким образом, как мы обычно и предполагаем, прочность тела понижается с понижением поверхностной энергии на образующейся поверхности трещины и повышается при устранении накопления больших лавин дислокаций около возможных потенциальных барьеров.

В соответствии с известным условием Иоффе, тело оказывается хрупким, когда предел текучести P_m выше напряжения P_c быстрого возникновения трещин, т. е. при

$$\sigma < \alpha b P_1,$$

где $P_1 = n \cdot P_m$ — локальное напряжение, необходимое для преодоления препятствия, т. е. для распространения сдвига, α — безразмерная постоянная, по теоретическим соображениям близкая к единице. Это условие соответствует нашему условию, приведенному выше.

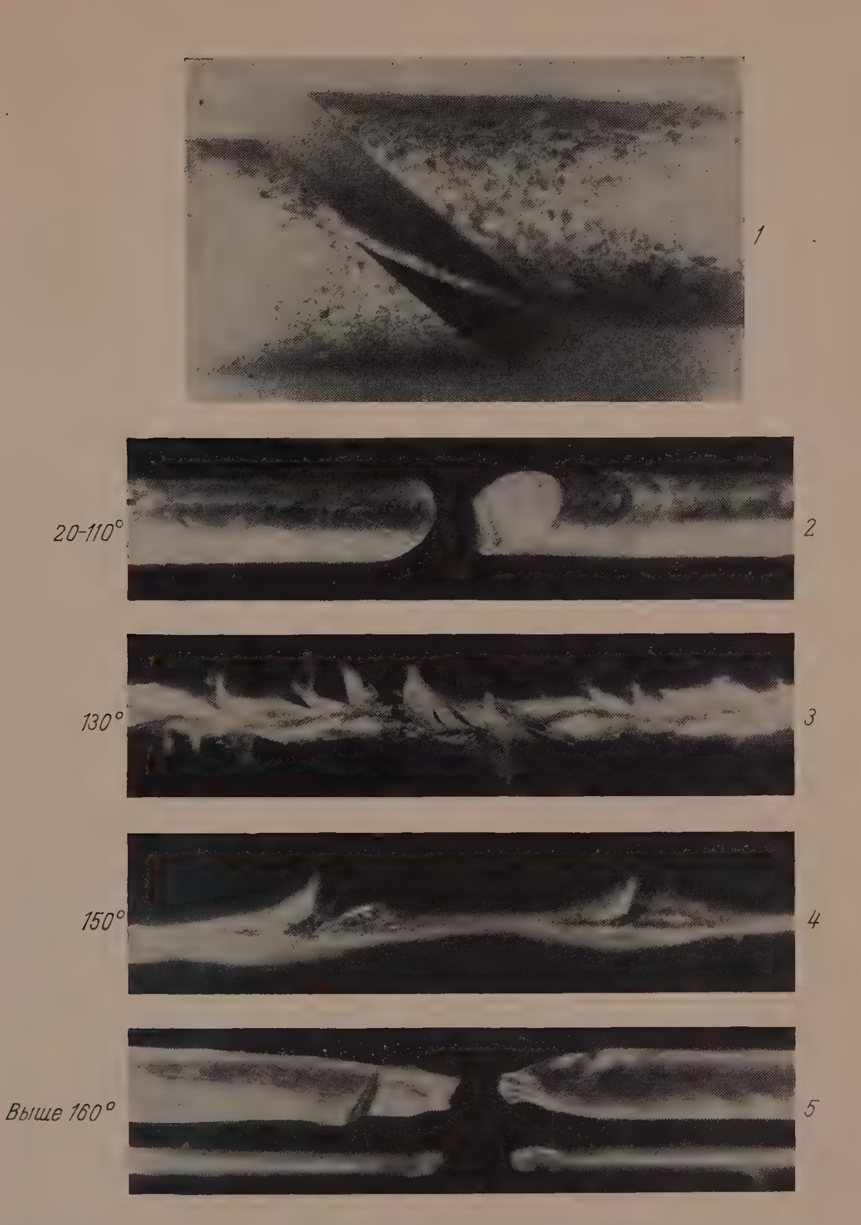
В соответствии с температурной зависимостью вероятности развития трещины W, вероятность пластического течения, т. е. преодоления препятствия скоплением дислокаций $W_p = 1 - W$, выражается соотношением:

$$W_p = 1 - \exp\left(-\gamma e^{-\ln\frac{T_1}{T}}\right); \qquad \gamma = \frac{l}{b} \nu \cdot \tau_0 ,$$

Здесь ν — собственная частота тепловых колебаний атомов $\nu \approx 10^{12}$—10^{13} *сек*$^{-1}$; l — длина заторможенного фронта дислокаций: $\frac{l}{b} \approx 10^3$; τ_0 — время накопления группы дислокаций, достаточно большой для образования трещины, оказывающееся порядка 10^{-3} *сек*; T_1 — температура, соответствующая резкому повышению вероятности пластического течения от 0 к 1. Эта температура

$$T_1 = \frac{1}{k \ln \gamma} \cdot U$$

пропорциональна энергии активации U преодоления препятствия (барьера) движущимися дислокациями. В условиях наших опытов

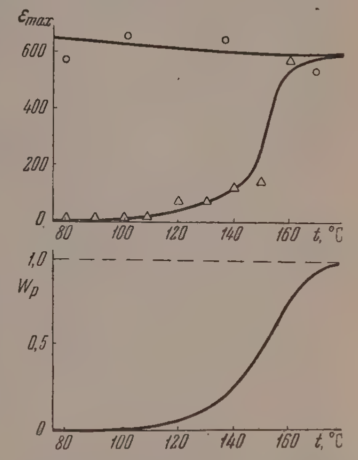


Фиг. 6. Монокристаллы цинка диаметром 0,5 *мм*, $\chi = 45°$ (увеличение 30 раз), покрытые тонким слоем ртути (0,1 μ), растягиваемые при разных температурах: *1*, *2* — хрупкий отрыв — скалывание по плоскости скольжения до 110°; *3* — местные хрупкие отрывы на фоне пластического течения $t \approx 130°$; *4* — то же, пластичное течение более резко выражено; $t \approx 150°$; *5* — чисто пластичный разрыв после удлинения $\varepsilon \approx 200$ % (с вытягиванием в ленту — снимок в двух взаимноперпендикулярных плоскостях; $t = 160°$ и выше

$T_1 \sim 150°$, и $U \approx 1$ электрон-вольт/атом. Как видно из фиг. 7 зависимость W_p от T находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Адсорбционное облегчение деформаций металлов под действием любых поверхностно-активных смазок играет решающую роль как в процессах обработки металлов, особенно давлением, так и в условиях трения при граничной смазке сопряженных деталей машин. В процессах обработки давлением (при волочении и вообще при глубокой вытяжке) смазка обеспечивает высокое качество поверхности и нормальное течение процесса, значительно понижая затрачиваемую мощность вследствие локализации избыточной деформации металла в тонком адсорбционно-размягченном слое вблизи поверхности [24].

С другой стороны, изученные явления позволяют значительно повысить прочность твердых тел и, в частности, металлов, устраняя поверхностно-активную среду там, где явления трения отсутствуют, что обеспечивает наибольшую стойкость и выносливость данного материала по отношению к статическим или периодическим нагрузкам.



Фиг. 7. Пластичность растягиваемого (при $\frac{d\varepsilon}{d\tau} = 15\%$ *мин*$^{-1}$ = const) монокристалла цинка — чистого (кружки) и покрытого тонким слоем ртути (треугольники) по удлинению до разрыва $\varepsilon_{max} = \left(\frac{l - l_0}{l_0}\right)_{max} \cdot 100\%$ в зависимости от температуры. Переход от хрупкого состояния к пластическому при повышенной температуре. Внизу показана теоретическая кривая для зависимости вероятности пластического течения W_p от t

Устранение легкоплавких поверхностно-активных примесей из состава самого металла или сплава является, как видим, важным условием, обеспечивающим наибольшую возможную прочность при повышенных температурах, т. е. жаропрочность, что находится в полном соответствии с исследованиями Кишкина и его сотрудников [21]. Интересно заметить, что эти поверхностно-активные примеси широко используются в качестве модифицирующих добавок, обеспечивающих при литье мелкокристаллическую структуру (адсорбционное модифицирование кристаллизации) и, таким образом, являющихся полезными при обычных (невысоких) температурах эксплуатации. Как мы теперь видим, эти полезные примеси могут оказаться весьма вредными при более высоких температурах, особенно при длительном действии.

Наконец, как это было показано Любимовой [25], в нашей лаборатории, адсорбционное действие поверхностно-активных сред (смазок) позволяет значительно повысить и ускорить упрочнение (наклеп) поверхности металла в результате увеличения пластических деформаций, сосредоточенных в тонких слоях вблизи поверхности. Такое же упрочнение или повышение выносливости металла может быть обеспечено также и его «усталостной» тренировкой в поверхностно-активной среде ниже предела усталости, как это показал Карпенко [16].

Любопытно, что эти эффекты проявляются наиболее резко при температурах на границе между областями холодной и горячей обработки данного металла, т. е. вблизи температуры начала его рекристаллизации.

Некоторые результаты работ, изложенные в этом докладе, указывают на плодотворность содружества физико-химиков, механиков и технологов, строителей и металловедов в новой области — физико-химической механике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обе основные задачи физико-химической механики связаны с проблемами современной коллоидной химии: 1) образование пространственных дисперсных структур для получения твердых тел — строительных и конструкционных материалов с заданными механическими свойствами и 2) диспергирование твердых тел — развитие в них новых поверхностей в процессах деформации и разрушения при механической обработке давлением, резанием и измельчением.

2. Коагуляционные структуры обладают сравнительно малой прочностью, полной тиксотропностью и ярко выраженной пластичностью. При сколь угодно малых напряжениях в них наблюдается при практически неразрушенной структуре медленное течение с наибольшей вязкостью, которая может на 8 порядков превышать наименьшую вязкость предельно разрушенной структуры в потоке. Все особенности коагуляционных структур объясняются, исходя из представления о тонких остаточных прослойках жидкой среды в местах сцепления частиц.

3. Процессами коагуляционного структурообразования можно управлять посредством активных добавок, изменяя форму, размеры и условия сцепления частиц, образующих структуру.

4. Кристаллизационные структуры, образующиеся путем непосредственного сростания кристалликов новой фазы, обладают предельно высокой прочностью, полным отсутствием тиксотропных свойств и пластичности. Пластические и эластические свойства таких структур возникают в результате наличия этих свойств у элементов структуры — кристалликов или макромолекул, а не у самой структуры в целом. Развитие кристаллизационных структур составляет основу процессов твердения минеральных вяжущих веществ. Для получения плотных, прочных и долговечных бетонов процессами структурообразования следует управлять посредством малых добавок поверхностно-активных пластификаторов и механических вибрационных воздействий. Это обеспечивает замедление структурообразования на начальной стадии приготовления и укладки бетонных смесей с тем, чтобы после завершения этого периода, структурообразование развивалось с возможно большей скоростью.

5. Дальнейшие процессы перекристаллизации участков срастания, всегда являющихся термодинамически неустойчивыми, приводят к понижению прочности кристаллизационных структур и могут явиться основной причиной разрушения бетонов и других строительных материалов в водонасыщенном состоянии. Эти процессы замедляются и могут практически прекратиться при переходе к плотным структурам с очень малой открытой пористостью и с уменьшением растворимости гидратных новообразований.

6. Управление процессами деформации и разрушения твердых тел, например металлов, возможно посредством адсорбционного воздействия не только обычных поверхностно-активных сред, но и расплавов или тонких покрытий из поверхностно-активного металла. В чистом виде эти явления изучены при растяжении монокристаллов цинка, покрытых тонкими слоями олова или ртути и выражаются в понижении прочности в десятки раз с возникновением хрупкости или (при действии малых напряжений) — в резком повышении скорости ползучести. Решающее влияние здесь оказывает температура и характер напряженного состояния совместно с действием поверхностно-активной среды или примесей.

7. Установленные закономерности позволяют управлять процессами механической обработки металлов, формирования их структуры, а также трения и износа.

Институт физической химии
Академии наук СССР
и Кафедра коллоидной химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 IX 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Новые проблемы физико-химической механики (доклад на постоянном межинститутском коллоквиуме по твердым фазам переменного состава) 26.1.56 М., 1956.
2. П. А. Ребиндер, Труды 3-й Всесоюзной конференции по коллоидной химии (Минск, 21—24. 12. 1953). Изд. АН СССР, М. 1956, стр. 7.
3. P. Rehbinder, Discuss. Faraday Soc. 18, 151 (1954).
4. Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, Колл. ж. **10**, 3, 223 (1948); ДАН, **71**, 1, 85 (1950); Колл. ж. **13**, 6, 461 (1951).
5. П. А. Ребиндер, Статья в сборн., посвящ. памяти акад. П. П. Лазарева, Изд. АН СССР, М. 1956, стр. 113.
6. Л. А. Абдурагимова, П. А. Ребиндер и Н. Н. Серб-Сербина, Колл. ж. **17**, 3, 184 (1955).
7. З. Н. Маркина и П. А. Ребиндер, ДАН, **109**, 6, 1156 (1956).
8. Е. Е. Сегалова П. А. Ребиндер и О. И. Лукьянова, Вестник МГУ 2, 17 (1954).
9. П. А. Ребиндер, Тр. Совещания по химии цемента, М. 1956, стр. 125; Е. Е. Сегалова и Е. С. Соловьева, там же, стр. 138; П. А. Ребиндер Тр. совещания по теории технологии бетонов 7, Ереван, 1956; Е. Е. Сегалова, там же, стр. 27.
10. В. Н. Измайлова, Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, ДАН, **107**, 3, 425 (1956); Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова и П. А. Ребиндер, ДАН, **110**, 5, 808 (1956); **114**, 3, 594 (1957); P. Rehbinder, E. Segalova, Proc. 2, Int. Congress of Surface Activity (Preprints), Div. VI, (d), 613 (1957).
11. Я. Л. Забежинский, В. Б. Ратинов и Т. И. Розенберг, ДАН, **108**, 6, 1137, **109**, 5, 979 (1956).
12. О. И. Лукьянова, Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, Колл. ж. **19**, 1, 82, 4, 459 (1957).
13. Е. Е. Сегалова, Е. С. Соловьева и П. А. Ребиндер, ДАН, **113**, 1, 134 (1957).
14. Н. В. Михайлов и П. А. Ребиндер, Доклад на совещании по современным проблемам технологии бетона, Промстройиздат, М., 1956; П. А. Ребиндер и Г. И. Логгинов, Вопросы строительства гидроэлектростанций (по материалам научно-техн. конференций, проведенных АН СССР и Сталинградгидростроем), Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 5.
15. П. А. Ребиндер, Юбилейный сборник, посвящ. XXX-летию Октябрьской соц. револ. Изд. АН СССР, М.— Л., 1947, 1, стр. 335.
16. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер и Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на деформации металлов, Изд. АН СССР, М., 1954.
17. В. Н. Рожанский, и П. А. Ребиндер, ДАН, 91. 1, 129 (1953).
18. Ю. В. Горюнов, В. Н. Рожанский и П. А. Ребиндер, ДАН, 105, 3, 448 (1955).
19. P. Rehbinder, V. Lichtmann, Proc. 2, Int. Congress of Surface Activity (Preprints), Div. VI (e), 295 (1957).
20. С. Т. Кишкин и В. В. Николенко, ДАН, **110**, 6 (1956), Я. М. Потак, Хрупкие разрушения стали, Оборонгиз, М., 1955.
21. П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман и Л. А. Кочанова, ДАН, **111**, 6, 1278 (1956).
22. В. Н. Рожанский, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин и П. А. Ребиндер, ДАН, **116**, 5 (1957)
23. A. N. Stroh, Phil., Mag. 46, 968 (1956).
24. С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман и П. А. Ребиндер, ДАН, **110**, 985, (1956); **116**, 3 (1957).
25. Т. Ю Любимова и П. А. Ребиндер, ДАН, **63**, 159 (1948); Т. Ю. Любимова, П. А. Ребиндер и Л. А. Шрейнер, ДАН, **63**, 283 (1948); Т. Ю. Любимова, ЖТФ, **20**, 11, 1335 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

НОВЫЕ ПРОБЛЕМЫ В ОБЛАСТИ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР 31 октября 1957 г.

Цепные реакции — это замечательный механизм развития многих процессов в химии и физике, открытием которого современное естествознание украсило XX век.

Благодаря работам академика Семенова и его научной школы Советскому Союзу принадлежит честь открытия и создания теории цепных разветвленных реакций в химии. Эта теория на протяжении уже более четверти века позволяет объяснять и предсказывать заранее многочисленные факты и явления, начиная от ярких случаев цепного взрыва, с характерными критическими явлениями, и кончая особенностями протекания реакций с замедленным развитием цепной лавины («вырожденный взрыв»). Нельзя не отметить, что вся теория цепных разветвленных реакций в химии была фактически повторена физиками при создании теории цепного разветвленного процесса деления ядерного горючего. Следует признать, что физики значительно шире использовали в своей практической деятельности свойства цепных разветвленных реакций и, в первую очередь, их способность к самоподдерживающемуся и автоускоренному развитию. Разнообразные свойства цепного разветвленного механизма, несомненно, могут быть положены в основу разработки новых принципов управляемого проведения цепных реакций в химии.

В последнее время нам удалось обратить внимание на ряд усложнений классической картины развития цепных реакций для многокомпонентных систем. Открытые при этом явления таковы, что позволяют выдвинуть некоторые новые предложения по поводу эффективных способов управления процессом химического превращения. Исследования, о которых идет речь, были выполнены на примерах медленно развивающихся нестационарных реакций окисления углеводородов и других органических веществ. Очевидно, что изучение этих процессов представляет не только теоретический, но и большой практический интерес. Новым проблемам в области медленных цепных разветвленных реакций и посвящен настоящий доклад.

Начальное стимулирование медленных цепных реакций окисления углеводородов в жидкой фазе

Медленное нарастание цепной лавины при окислении углеводородов обусловлено тем, что разветвления цепи происходят весьма редко, они как бы «запаздывают» по отношению ко времени развития основной цепи реакции окисления. Тем самым автоускорение оказывается растянутым во времени.

Кинетический закон начального автоускорения медленной цепной разветвленной реакции существенно зависит от того, какой тип обрыва цепей является доминирующим. Если цепи обрываются в результате гомогенной рекомбинации свободных радикалов, то суммарное количество

продуктов окисления P в начальный период развития процесса растет со временем пропорционально t^2. В случае же линейного обрыва цепи величина P при цепном вырожденно-разветвленном характере реакции возрастает пропорционально $e^{\varphi t}$. Последняя закономерность отчетливо проявляется для процессов окисления углеводородов в газовой фазе. Однако и кинетические кривые жидкофазного окисления на начальных участках зачастую хорошо апроксимируются экспоненциальным законом. Для реакций окисления жидких углеводородов характерно наличие более или менее значительных периодов индукции, которые в некоторых случаях могут достигать многих десятков и даже сотен часов. Поэтому с точки зрения химика-экспериментатора и практика, интересующегося получением продуктов окисления, период индукции является бесполезно затраченным временем и «снятие» этого периода входит в задачу управления процессом окисления.

Величина периода индукции зависит от скорости зарождения цепей. В начальный период развития процесса, когда разветвляющего цепи промежуточного продукта еще мало, единственной реакцией, поставляющей свободные радикалы, является элементарный акт зарождения цепей. Обычно для целей стимулирования медленных цепных разветвленных реакций широко используются добавки различных веществ, способных или легко распадаться на свободные радикалы или образовывать их при взаимодействии с компонентами реагирующей смеси. Так, процессы окисления углеводородов могут быть стимулированы добавками перекисей, альдегидов, кетонов, а также внесением в зону реакции тех или иных катализаторов, например солей металлов переменной валентности. Проблема может быть поставлена более широко, если обратить внимание на тот факт, что стимулирование медленных цепных разветвленных процессов можно осуществлять не на протяжении всей реакции, а только в начальный период ее развития. Цепной разветвленный процесс достаточно лишь «толкнуть», чтобы затем он развивался с повышенной скоростью за счет внутренних ресурсов, за счет разветвлений цепи. Теоретически идея начального «толчка» может быть проиллюстрирована на примере простейшей схемы цепной реакции, в которой вырожденные разветвления происходят в результате превращений вещества, являющегося конечным продуктом реакции. В этом случае система кинетических уравнений, в предположении линейного обрыва цепи, может быть записана в следующем виде:

$$\frac{d(R)}{dt} = w_0 + k_1(X) - k_2(R);$$

$$\frac{d(X)}{dt} = k_3(R),$$

здесь w_0 — скорость зарождения начальных активных центров; R — радикал, ведущий цепь; X — конечный продукт окисления, он же разветвляющий агент; $k_1(X)$ — скорость реакции вырожденных разветвлений; $k_2(R)$ — скорость обрыва цепи; $k_3(R)$ — скорость реакции окисления (образования продукта X).

Предполагая концентрацию свободных радикалов стационарной и вводя относительные величины:

$\tau = \frac{k_3 k_1 t}{k_2}$ (относительное время) и $\omega_0 = \frac{w_0}{k_1}$ (относительная скорость зарождения активных центров), получим

$$\frac{d(X)}{d\tau} = \omega_0 + (X),$$

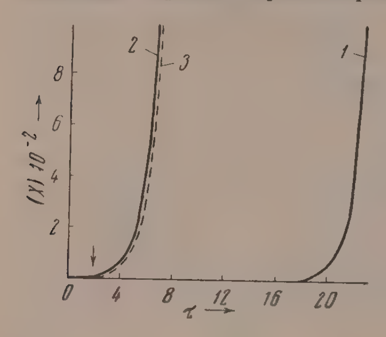
Интегрирование этого дифференциального уравнения дает для X выражение

$$(X) = \omega_0 (e^{\tau} - 1) \approx \omega_0 e^{\tau}.$$

По такому автоускоряющемуся закону будет развиваться окисление в случае «естественного» зарождения цепей со скоростью ω_0. В случае искусственного создания активных центров в системе при непрерывной их генерации со скоростью, большей чем ω_0, например со скоростью ω_{0k} для X можно написать аналогичное выражение

$$(X) = \omega_{0k}(e^{\tau} - 1) \approx \omega_{0k}e^{\tau}.$$

На фиг. 1 показаны соответствующие двум последним формулам кинетические кривые, при изображении которых принято, что $\omega_0 = 10^{-7}$, а



Фиг. 1. Инициирование цепных реакций с вырожденными разветвлениями путем увеличения скорости зарождения начальных активных центров (радикалов): *1* — кинетическая кривая неинициированной реакции $(X) = 10^{-7} \cdot (e^{\tau} - 1)$; *2* — инициированная реакция при непрерывном действии инициатора $(X) = (e^{\tau} - 1)$; *3* — развитие процесса при действии инициатора в начальный период до $\tau_1 = 2{,}3$ и прекращении подачи инициатора после этого момента времени $(X) = 0{,}9\, e^{\tau}$

$\omega_{0k} = 1$. Иными словами, мы предполагаем, что катализатор (инициатор) в 10^7 раз увеличивает скорость зарождения цепей. Отчетливо видно сокращение периода индукции реакции.

Если искусственное генерирование активных центров с повышенной скоростью осуществляется лишь в течение непродолжительного промежутка времени τ_1, в начале процесса, а затем прекращается и остается только «естественное» зарождение со скоростью ω_0, мы для X находим

$$(X) = [\omega_{0k} - (\omega_{0k} - \omega_0)\, e^{-\tau_1}]\, e^{\tau} - \omega_0.$$

При достаточно больших τ_1 множитель $e^{-\tau_1}$ вскоре становится настолько малым, что величиной $(\omega_{0k} - \omega_0)\, e^{-\tau_1}$ можно пренебречь по сравнению с ω_{0k} и таким образом:

$$(X) = \omega_{0k}e^{\tau} - \omega_0.$$

Наконец, спустя некоторое время после начала реакции $\omega_{0k}e^{\tau}$ становится $\gg \omega_0$ и для X получаем выражение:

$$(X) \approx \omega_{0k}e^{\tau},$$

идентичное формуле для X при непрерывном зарождении цепей со скоростью ω_{0k}. Кинетическая кривая реакции с кратковременным стимулированием ее в течение времени τ_1 также показана на фиг. 1 (пунктир).

Нетрудно видеть, что кратковременного начального стимулирования оказывается достаточно для существенного сокращения периода индукции. При более углубленном анализе вопроса следует учитывать соотношение между скоростью зарождения цепей и скоростью вырожденных разветвлений в момент прекращения искусственного стимулирования. Если в этот момент времени скорость зарождения цепей оказывается уже существенно меньшей, чем скорость вырожденных разветвлений, то естественно, что прекращение стимулирования практически не будет заметно. Если же обе эти величины отличаются не сильно, то в момент прекращения искусственного стимулирования на кинетических кривых должен быть зарегистрирован более или менее резкий излом.

Какими же способами может быть осуществлено начальное стимулирование медленных цепных разветвленных реакций окисления в жидкой фазе? За последние 2—3 года нами было предложено несколько таких способов, сравнительно простых и, по-видимому, перспективных. Это — газовое инициирование; начальное стимулирующее воздействие γ-излучения Co^{60} и излучения радиоактивных инертных газов в условиях, когда возможно развитие цепной лавины; непродолжительное воздействие солевых катализаторов (инициаторов). Во всех случаях эффект кратковременных стимулирующих воздействий, в первом приближении, может быть сведен к искусственному увеличению скорости зарождения активных центров в начальный период развития цепной вырожденно-разветвленной реакции.

Газовое инициирование. Смысл приема газового инициирования заключается в том, что одновременно с воздухом или кислородом, которым проводится окисление, пропускается небольшое количество газа-катализатора (инициатора), способствующего, по предположению, увеличению скорости зарождения цепей. Спустя некоторое время после начала процесса подача инициирующего газа может быть легко прекращена, а окисление одним воздухом или кислородом должно при этом идти с повышенной скоростью из-за накопления в системе достаточного количества разветвляющего цепи промежуточного продукта.

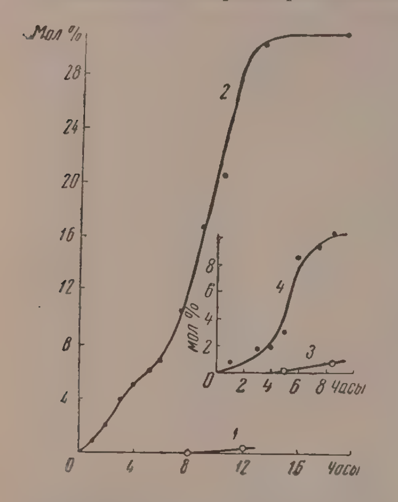
В качества газов-инициаторов нами были предложены и испытаны: NO_2— соединение с радикальной природой, обязанной наличию в его молекуле нечетного числа электронов, O_3— источник атомов кислорода, являющихся двухвалентными радикалами, Cl_2, HBr и др. Кратковременное воздействие небольших добавок (иногда доли %) этих газов на процесс окисления привело к отчетливым эффектам начального стимулирования во многих случаях: при окислении в жидкой фазе н. декана, н. гексадекана, изодекана, н. бутана, парафина. При окислении циклогексана, бензола, дифенилэтана кратковременное инициирование оказывается менее эффективным, нежели непрерывное стимулирование. Это означает, что в момент прекращения инициирования скорость реакции вырожденных разветвлений имеет тот же порядок величины, что и скорость зарождения цепей.

Заслуживает специального рассмотрения применение принципа кратковременного газового инициирования для целей стимулирования процессов окисления сжиженных углеводородных газов. В качестве объекта для такого исследования мы выбрали н. бутан. Как известно, критическая температура для н. бутана равна 153°, а критическое давление 36 *атм*. Следовательно, имеется реальная возможность, применяя сравнительно невысокое давление, попытаться провести окисление н.бутана не в газовой фазе, как это делается обычно, а в жидкой. Естественно, что при этом процессы глубокого окисления, делающие столь неэффективным газофазный процесс, не должны развиться в сколько-нибудь существенных масштабах из-за низкой температуры проведения реакции. Действительно, при температуре 145° неинициированное окисление н.бутана развивается весьма медленно, так как имеет большой период индукции. Однако достаточно всего лишь 10—15-минутного инициирования процесса при помощи NO_2 (добавка NO_2 к равномолекулярной смеси азота и кислорода составляет ~0,5% по объему), чтобы началось быстрое окисление н.бутана в уксусную кислоту и метилэтилкетон (фиг. 2). Через 12—14 *ч*. около 50% первоначально взятого бутана оказывается окисленным практически селективно в два ценных продукта — уксусную кислоту (~30—35%) и метилэтилкетон (~10—12%). Особенности инициирующего действия NO_2 при окислении н.бутана в сжиженном состоянии в настоящее время подробно исследуются автором совместно с Блюмберг и Майзус.

В самое последнее время в работе автора с Воронковым удалось зарегистрировать реакцию окисления н.бутана в уксусную кислоту, когда

в качестве инициатора применялся озон, даже при такой низкой температуре, как 85° (давление в системе ~10 *атм*, озон пропускался непрерывно в количестве 0,25% по объему от количества кислорода, которым производилось окисление).

Существует много других процессов, в которых глубокое деструктивное окисление, характерное для высокотемпературных реакций в газовой фазе, служит основным препятствием на пути получения ценных кислородсодержащих продуктов путем прямого окисления. К числу таких процессов, несомненно, относится реакция окисления бензола в фенол. Недавно автор совместно с Денисовым доказали принципиальную возможность окисления бензола в фенол в жидкой фазе при температурах, близких к критической, с использованием газового инициирования процесса при помощи NO_2. Как уже упоминалось, в этом случае непрерывное газовое инициирование оказывается более эффективным. Непрерывное газовое инициирование при помощи NO_2, как показали автор и Денисов, оказалось также весьма эффективным для стимулирования процесса окисления циклогексана в адипиновую кислоту, проводимого в жидкой фазе под давлением.



Фиг. 2. Кинетические кривые образования уксусной кислоты и метилэтилкетона при окислении н. бутана в сжиженном состоянии: *1* и *3*—неинициированная реакция для уксусной кислоты и метилэтилкетона; *2*, *4* — после кратковременного стимулирования реакции NO_2 для кислоты и кетона соответственно

Эти результаты позволяют поднять общий вопрос о целесообразности перевода ряда процессов высокотемпературного газофазного окисления на режимы низкотемпературного жидкофазного окисления при газовом инициировании. В ряде случаев эффективным оказывается уже кратковременное воздействие газовых инициаторов.

Намечаются также интересные перспективные исследования кинетических отличий жидкофазных и газовых реакций. Эти исследования могут быть проведены путем изучения реакций в одной и той же химической системе, например бутан — воздух, при переходе этой системы из жидкой фазы через критическую точку к паровой фазе при высоких плотностях и, наконец, к обычной газофазной системе. Таким образом, изучение процессов окисления сжиженных углеводородных газов при температурах, близких к критической, представляет собой большую самостоятельную теоретическую и практическую проблему, которое далеко выходит за рамки примера, иллюстрирующего идею начального «толчка» цепного разветвленного процесса.

В работе автора с Блюмберг был обнаружен четкий эффект кратковременного газового инициирования при помощи NO_2 в процессе окисления парафина в синтетические жирные кислоты; они же вместе с Воронковым показали возможность значительного снижения температуры окисления парафина при применении газового инициирования озоном. Автор совместно с Березиным и Вагнером показали возможность кратковременного стимулирования процесса окисления парафина небольшими добавками хлора к воздуху, которым осуществляется окисление.

В настоящее время многими авторами в различных лабораториях Союза

и на разных примерах применяется газовое инициирование цепных жидкофазных реакций. При этом рассматриваются уже не только медленные нестационарные процессы, но и цепные реакции с неразветвляющимися цепями, как, например, процессы хлорирования (Топчиев, Крепцель, Корнев и др.).

Стимулирующее действие γ-излучения Co^{60} в начальный период развития медленного нестационарного процесса. Это предложение представляет интерес в связи с проблемой использования действия проникающих излучений для целей эффективного проведения химических процессов. Естественно, что воздействие проникающих (ионизирующих) излучений, сводящееся в конечном счете к созданию свободных атомов и радикалов, должно быть полезным для целей инициирования цепных реакций. Впервые систематические исследования действия излучения (рентгеновское излучение, электронный поток) на процессы окисления молекулярным кислородом различных органических веществ были выполнены Бах с сотрудниками. В этих работах, несмотря на большие дозы излучения, продукты окисления были обнаружены в небольших количествах. Отличительной особенностью условий, в которых проводились опыты, была сравнительно низкая температура (0—60°) и непрерывное, в течение всего процесса, облучение химической системы.

Следовательно, воздействие проникающего излучения на процесс окисления изучалось в условиях, когда в системе из-за низкой температуры не могли развиться сколько-нибудь длинные цепи. Поэтому невысокий выход кислородсодержащих продуктов был обязан, главным образом, сравнительно небольшому числу радикальных реакций, вызванных непосредственным действием облучения, без развития цепей. По всей вероятности, небольшой выход продуктов был связан также с непрерывным характером действия облучения. При этом образовавшиеся продукты окисления снова вовлекались в радиационно-химические процессы наряду с исходным углеводородом.

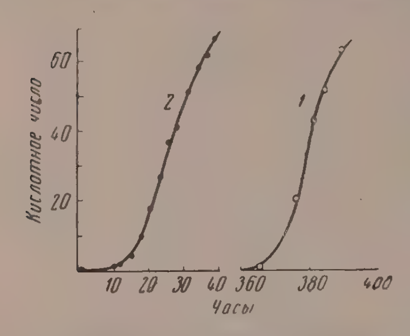
Стремясь использовать действие проникающего излучения как способ повышения начальной скорости зарождения цепей в условиях, когда цепная реакция может осуществляться сама по себе, с развитием достаточно длинных цепей, мы осуществили процесс окисления при повышенной температуре. Кроме того, принимая во внимание цепной разветвленный механизм процесса окисления, облучение производилось не в течение всего времени реакции, а лишь в начальный период ее развития. Таким путем мы надеялись сохранить от последующего радиолиза образовавшиеся продукты окисления.

В качестве объекта исследования был выбран процесс окисления парафина марки «Кепсен» (ГДР). В отсутствие катализатора при 127° этот парафин окисляется весьма медленно, причем период индукции, по-видимому, из-за наличия примесей, тормозящих процесс окисления, составляет $\sim$ 370 *ч*. По-иному обстоит дело, если окисляющийся при этой температуре парафин подвергнуть непродолжительному (в течение 70 *мин*) воздействию γ-излучения Co^{60} в дозе порядка 100 рентген. Этого воздействия оказывается достаточным, чтобы период индукции при дальнейшем окислении (уже без облучения) сократился с 370 до 12 *ч* (фиг. 3). Полученный результат подтверждает нашу точку зрения о принципах эффективного использования действия проникающих излучений и свидетельствует о необходимости развернуть обстоятельные исследования воздействия проникающих излучений в условиях, когда возможно развитие медленно нарастающего цепного самоподдерживающегося процесса.

Как известно, недавно Проскурнин и его сотрудники также установили наличие эффекта начального стимулирующего воздействия γ-излучения Co^{60} на процесс окисления цетана (н. гексадекана). Скорость накопления кислот в реакции окисления цетана при 130° при непродолжительном (около 30 *мин*) воздействии γ-излучения значительно превышает

скорость реакции без облучения. Более продолжительное облучение не приводит к дополнительному увеличению скорости реакции.

В настоящее время автором, совместно с Дзантиевым и Поманским, получены предварительные результаты по стимулированию процесса окисления парафина в результате подготовки ампулы парафина, содержащего растворенный кислород, воздействием излучения в активной зоне ядерного реактора. Несомненно, что использование излучения ядерного реактора должно проводиться на режимах малых времен контакта, т. е. при непродолжительном времени пребывания смеси химически реагирующих веществ в активной зоне.



Фиг. 3. Стимулирование цепной реакции окисления парафина при помощи γ-излучения Co^{60} в начальный период развития процесса: *1* — нестимулированная реакция; *2* —развитие процесса после кратковременного воздействия γ-излучения в небольшой дозе

В опытах, о которых идет речь, это условие не было выдержано. Ампула находилась в реакторе ~3 *ч*, подвергаясь воздействию мощного нейтронного потока $\left(\sim 10^{13} \frac{\text{нейтр}}{\text{см}^2\text{сек}}\right)$ и мощного γ-излучения $\left(25 \cdot 10^6 \frac{\text{рентген}}{\text{час}}\right)$. При последующем окислении парафина, прошедшего подобную «подготовку», наблюдалось сокращение периода индукции с 370 до 10 — 15 *ч*. Иными словами, был получен практически тот же самый результат, что и в опытах с применением малой дозы излучения, хотя в методическом отношении эти опыты не являются идентичными.

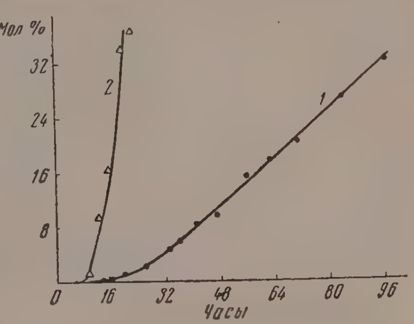
Нам представляется перспективным дальнейшее изучение стимулирующих эффектов воздействия проникающих излучений в активной зоне ядерных реакторов при малых временах контакта и с последующей «доводкой» реакции уже вне реактора, но в условиях, когда может развиваться автоускоряющийся цепной процесс.

Инициирование цепных реакций действием излучения радиоактивных инертных газов. Мысль об использовании излучения радиоактивных инертных газов для инициирования цепных реакций возникла у нас как логическое следствие принципа газового инициирования химически активными газами и эффекта, стимулирующего действие проникающих излучений. В настоящее время в арсенале экспериментатора, кроме радиоактивных эманаций — радона, торона и актинона, имеются также Xe^{133}, Kr^{85} и Ar^{41}. Все три радиоактивных изотопа могут быть получены из соответствующих инертных неактивных газов по (n, γ) реакции. Кроме того, Xe^{133} и Kr^{85} являются продуктами деления U^{235} и Pu^{239} и выделяются при очистке блоков ядерного горючего, зашлакованных продуктами деления. Применение инертных радиоактивных газов позволяет использовать для целей инициирования все типы излучения: α, β и γ при различных значениях энергии излучений. Кроме того, α- и β-частицы, вылетающие из соответствующих радиоактивных атомов, непосредственно попадают в реагирующую систему и оказывают свое действие равномерно по всей массе жидкости. Это очень существенно, так как введение в реакционный сосуд этих частиц от внешних источников сопряжено с огромными трудностями или невозможно вовсе из-за сильного поглощения их стенкой сосуда или материалом окошка.

Нам представляется, что использование излучений радиоактивных газов для целей инициирования должно быть весьма эффективным не только в случае медленных цепных разветвленных процессов, но и для неразветвленных цепных жидкофазных реакций. Несомненно также, что применение

радиоактивных инертных газов позволит выполнить интересные эксперименты с газофазными цепными реакциями.

В настоящем докладе мы проиллюстрируем перспективы использования излучения радиоактивных инертных газов на примере начального стимулирования процесса окисления изодекана (2,7-диметилоктан) α-частицами радона Rn^{222}. Соответствующие опыты были поставлены автором совместно с Блюмберг, Зивом и Пикаевой. Выбор Rn^{222} в качестве инициатора нельзя признать полностью удачным, так как при распаде его образуется последовательно несколько дочерних радиоактивных продуктов. Однако стимулирующий эффект незначительного количества Rn^{222} (всего $7{,}2 \cdot 10^{-6}$ *см*³), пропускаемого вместе с 1,5 *л* кислорода за время 60 *мин*, казался настолько сильным, что можно уверенно говорить о явлении начального стимулирования (фиг. 4).



Фиг. 4. Эффект начального стимулирующего действия излучения Rn^{222} в процессе окисления изодекана (2,7-диметилоктан): *1* — образование кислот в неинициированной реакции; *2* — развитие процесса накопления кислот в результате инициирования реакции α-излучением радона

Воздействие указанного выше количества Rn^{222} эквивалентно общей дозе излучения ~500 рентгенов Таким образом и в данном случае мы являемся свидетелями сильного действия небольших доз облучения, которое обязано развитию цепной лавины химических превращений.

Особенности действия солевых катализаторов (инициаторов). Одним из наиболее распространенных способов инициирования процессов окисления углеводородов и других органических веществ в жидкой фазе является воздействие солей металлов переменной валентности. Если в системе уже имеются перекиси, то механизм инициирующего действия солевых катализаторов, например стеаратов двух- и трехвалентного Co, сводится к образованию свободных радикалов по реакциям:

$$St_2Co + ROOH \rightarrow HOCoSt_2 + RO\cdot$$

$$St_3Co + ROOH \rightarrow St_2Co + RO_2\cdot + HSt.$$

Если вначале в системе имеется только углеводорд, то предположительно возможны такие реакции зарождения цепей

$$St_2Co \cdot O_2 + RH \rightarrow St_2Co - OOH + R\cdot$$

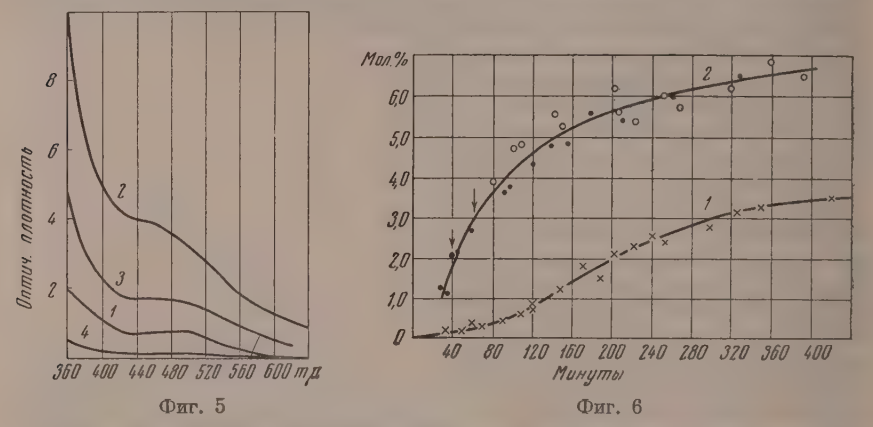
или

$$St_2Co \cdot O_2 + RH \rightarrow St_2Co - OH + RO\cdot$$

В этих реакциях предполагается, что стеарат кобальта первоначально образует с кислородом молекулярный комплекс $St_2Co \cdot O_2$.

Весьма вероятно, что именно эти элементарные процессы и реализуются в реагирующей системе. Однако многими исследователями на протяжении последних 20—30 лет отмечалось, что в начальный период развития процесса происходит быстрое изменение валентного состояния металла сначала преимущественно в сторону образования высшей валентной формы, а затем преимущественно обратно, в низшую валентную форму. Цысковский с сотрудниками особенно четко показал это явление на примере катализа нафтенатом марганца процесса окисления керосиновых фракций нефти. Было показано, что цикл валентных превращений

катализатора заканчивается выпадением его в осадок. Между тем процесс окисления продолжает идти по режиму, характерному для катализированной реакции. В дальнейшем в работах иностранных авторов, а также Зейналова и наших с сотрудниками были обнаружены многочисленные случаи начальных микроскопических превращений солевых катализаторов. В качестве примера можно привести изменение спектра поглощения реагирующей смеси при окислении н. декана в присутствии 0,3 *мол* % $Mn(C_{11}H_{23}COO)_2$ (фиг. 5). Весь цикл валентных превращений лау-



Фиг. 5 Фиг. 6

Фиг. 5. Спектры поглощения реагирующей системы в реакции окисления н. декана при 140° в присутствии 0,3 *мол%* лауриново-кислого марганца (*1* — через 5 *мин*; *2* — через 12 *мин*; *3* — через 20 *мин*; *4* — через 30 *мин* после начала опыта).

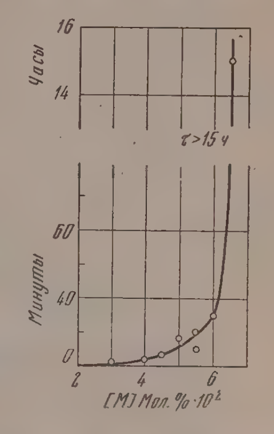
Фиг. 6. Кинетика накопления карбонильных соединений в реакции окисления н. декана при 140°: *1* — без катализатора; *2* — с 0,3 *мол%* $Co(C_{17}H_{35}COO)_2$; ○ — то же с удалением катализатора после выпадения его в осадок (время удаления в разных опытах показано стрелками)

риновокислого марганца занимает 40 *мин* при продолжительности процесса окисления ~10 *ч*.

Коль скоро этот цикл заканчивается выпадением катализатора в осадок, уместно поставить вопрос: какова роль осадка катализатора в дальнейшем развитии процесса окисления? С этой целью автор в работе с Вартанян, Кнорре и Майзус изучили кинетику окисления н. декана после удаления осадка катализатора. Опыт показал, что кинетические кривые образования спиртов, карбонильных соединений, кислот и эфиров остаются теми же самыми, что и при окислении в присутствии осадка катализатора. По-иному ведут себя только перекисные соединения — их концентрация немедленно после удаления осадка начинает расти, повторяя кинетику накопления перекисей при некатализированном окислении. Здесь наличие осадка ускоряет процесс распада перекисей. В качестве примера на фиг. 6 показана кинетическая кривая нарастания количества карбонильных соединений в опытах в присутствии и с удалением осадка катализатора. При теоретической трактовке этих факторов приходится допустить, что в ходе начального цикла превращений катализатора образуется не содержащее металла промежуточное вещество (или сумма продуктов), обеспечивающее повышенную скорость протекания процесса после удаления осадка катализатора. Это позволяет понять, почему кинетические кривые образования основных продуктов окисления «не чувствуют» периода возрастания концентрации перекисных соединений от стационарного значения, характерного для катализированной реакции, до стационарного значения, соответствующего некатализированному режиму. С точки зрения общей концепции, развиваемой в настоящем разделе, опыты по удалению осадка катализатора могут быть интерпрети-

рованы как прекращение действия начального «толчка», созданного солевым катализатором.

Недавно в работе автора, Кнорре и Чучукиной было отчетливо показано, что поведение катализатора в системе окисляющегося углеводорода, вообще говоря, еще сложнее, так как катализатор наряду с инициирующей функцией выполняет также функцию обрыва цепей окисления. В связи с этим при увеличении концентрации катализатора наблюдается появление периода индукции, наряду с сохранением более быстрого протекания реакции после выхода из периода индукции. В соответствии с двумя функциями катализатора удается наблюдать явление критического характера, выражающееся в резком росте периода индукции при критическом значении концентрации катализатора (фиг. 7). Это явление может служить одним из наиболее сильных доказательств цепного разветвленного механизма процессов окисления углеводородов в жидкой фазе.



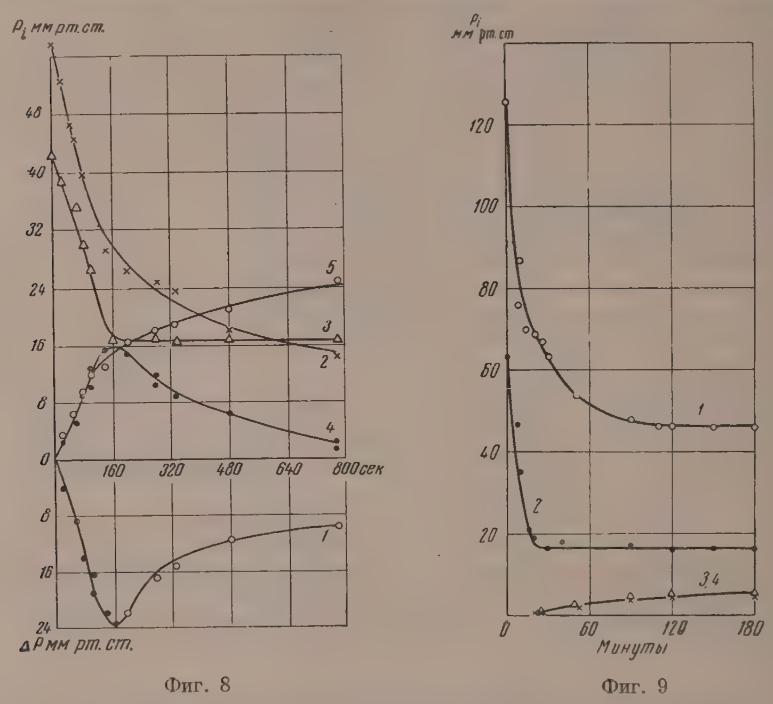
Фиг. 7. Явление критической концентрации стеарата меди в реакции катализированного окисления н. декана. Зависимость периода индукции реакции от концентрации катализатора при 140°

Если в дополнение к рассмотренным фактам указать еще на существование регулирующей функции солевых катализаторов, т. е. на их способность поддерживать определенное соотношение между продуктами окисления, то становится ясным, что проблема изучения феноменологии и механизма солевого катализа по-прежнему остается одной из важнейших при жидкофазном окислении органических веществ.

Макроскопические стадии и механизм действия гомогенных катализаторов и ингибиторов в цепных реакциях

Во многих случаях, при детальном анализе химизма процессов окисления в кинетическом аспекте, отчетливо выступает их макроскопическая стадийность. Уже давно известно существование разнообразных параллельных, последовательных и сопряжённых макроскопических стадий в реакциях окисления. Новым здесь является отмеченная нами большая распространенность случаев смены режимов (механизмов) реакции по ее ходу, т. е. переходов от одной макроскопической стадии к другой с некоторым сдвигом по времени. Если в случае простых последовательных реакций на всем протяжении процесса непрерывно происходит образование промежуточных веществ и их переход в конечные продукты, то при наличии последовательности разделяющихся во времени макроскопических стадий первый процесс заканчивается, не израсходовав исходных веществ, и уступает место второму. Масштаб протекания второй стадии зависит от глубины первой, и суммарный процесс также может заканчиваться, не израсходовав исходных веществ. В отдельных случаях создается впечатление, что мы имеем дело с протеканием начальной самотормозящейся реакции, которая осуществляется во время периода индукции некоторого основного процесса. При этом сопряжение двух процессов отличается той особенностью, что вторая макроскопическая стадия потребляет продукты, образовавшиеся в результате прохождения первой стадии, т. е. конечные продукты первой стадии являются как бы одними из исходных для второй. В целом, по отношению к суммарному процессу окисления, кинетика изменения концентрации продуктов первой стадии внешне идентична с кинетикой промежуточных продуктов последовательных реакций.

Впервые на подобную смену режимов окисления по ходу процесса мы обратили внимание в нашей работе с Майзус, посвященной окислению ацетальдегида в газовой фазе. Первоначально в системе идет процесс окисления ацетальдегида кислородом с образованием гидропере-



Фиг. 8 Фиг. 9

Фиг. 8. Распределение компонентов в реагирующей смеси ацетальдегида с кислородом при 170° и общем начальном давлении смеси $CH_3CHO + 0{,}75\ O_2$, равном 100 *мм* рт. ст.

Изменение давления в ходе реакции (кривая *1*). Изменения концентраций: ацетальдегида *2*; кислорода *3*; гидроперекиси ацетила *4*; уксусной кислоты *5*

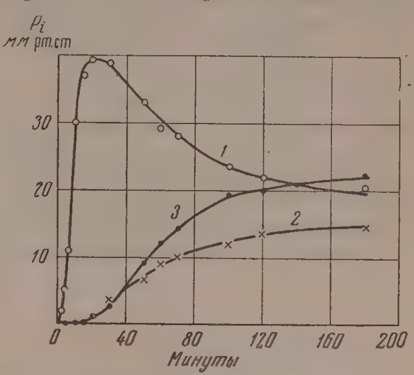
Фиг. 9. Распределение компонент в реагирующей смеси изобутана с кислородом в присутствии HBr при температуре 170°. Состав исходной смеси 125 *мм* $i\text{-}C_4H_9 +$ 63 *мм* O_2 и 12 *мм* HBr. Изменение концентраций: *1* — изобутана; *2* — кислорода; *3*—*4* — накопление газовых продуктов CO и CO_2

киси ацетила и уксусной кислоты. Затем, когда израсходована примерно $^1/_2$ от первоначально взятого количества CH_3CHO, резко прекращается процесс окисления ацетальдегида кислородом (концентрация O_2 остается неизменной с этого момента и до конца процесса) и начинается реакция взаимодействия гидроперекиси ацетила с ацетальдегидом без участия кислорода. Конечными продуктами в этой второй стадии являются уксусная кислота и газовые продукты (CO, CO_2, C_2H_6, H_2O). Одновременно происходит смена режимов изменения давления — наблюдается переход от падения давления к росту (фиг. 8). Таким образом, вторая макроскопическая стадия, представляющая собой стадию окисления перекисью, подтверждает, в новом аспекте, справедливость классической перекисной теории Баха.

Аналогичная картина была недавно отмечена автором, Бабаевой и Майзус при изучении окисления изобутана в присутствии HBr в газовой фазе. При этом также наблюдается прекращение процесса окисления изобутана кислородом с образованием третичной гидроперекиси

бутила и переход ко второй стадии — к окислению изобутана гидроперекисью, образовавшейся в первой стадии (см. фиг. 9 и 10). Практически единственным продуктом первой стадии является третичная гидроперекись бутила и небольшие количества третичного бутилового спирта.

Отчетливо видно, что с момента развития второй стадии в системе появляется ацетон и газовые продукты реакции (CO, CO_2, H_2O) и продолжается процесс накопления спирта. В наиболее показательной форме существование последовательности разделяющихся во времени макроскопических стадий может быть зарегистрировано путем изучения разогрева реагирующей смеси по ходу реакции. При этом в сложных системах при окислении газообразных углеводородов в присутствии гомогенных положительных катализаторов, отчетливо наблюдается последовательность двух разделяющихся во времени режимов тепловыделения, отражающих существование в механизме процесса двух сдвинутых по времени макроскопических стадий. Соответствующие исследования были выполнены автором совместно с Майзус (окисление пропана в присутствии HBr, NOCl, NO_2), с Седовой (окисление этана в присутствии HBr), с Кругляковой (окисление пропана в присутствии Cl_2) и результаты их представлены на фиг. 11.



Фиг. 10. Распределение компонентов в реагирующей смеси изобутана с кислородом в условиях фиг. 9. Изменение концентраций: третичной гидроперекиси бутила *1*; третичного бутилового спирта *2*; ацетона *3*

Наиболее подробно было изучено окисление пропана в присутствии HBr. Этот процесс приводит к почти селективному окислению пропана в ацетон, который образуется, при определенных условиях, в соответствии с весьма простым кинетическим законом

$$(CH_3COCH_3) = (CH_3COCH_3)_\infty (1 - e^{-kt}).$$

Трудно было ожидать простого кинетического закона первого порядка для реакции образования продукта в сложной трехкомпонентной системе. Однако вся сумма экспериментальных данных, установленных при изучении этой реакции, может быть понята, если исходить из представления о макроскопической стадийности процесса.

В результате первой стадии, отчетливо регистрируемой на кривых разогрева, образуется промежуточный продукт I, например одна из кислородных кислот брома (HBrO, $HBrO_2$). К концу первой стадии промежуточный продукт накапливается в концентрации I_0. Незадолго до окончания этой стадии развивается в заметных масштабах окисление пропана в ацетон, индуцированное распадом промежуточного продукта I. Если каждый акт мономолекулярного распада продукта I (скажем, на радикалы OH и Br) индуцирует цепь окисления пропана в ацетон со средней длиной ν, то реакция закончится образованием в системе $I_0\nu$ — молекул ацетона. Кинетический закон образования ацетона будет иметь вид

$$(CH_3COCH_3) = I_0\nu (1 - e^{-kt}),$$

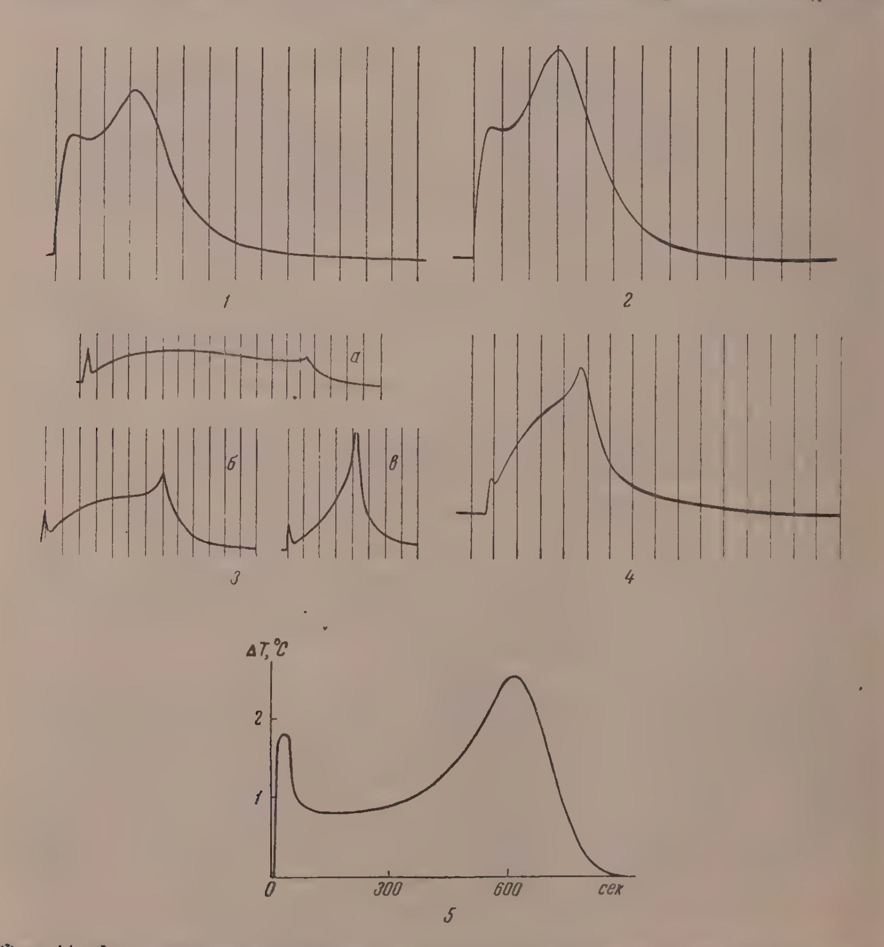
т. е.

$$(CH_3COCH_3)_\infty = I_0\nu.$$

Реакция заканчивается задолго до израсходования исходных веществ, «глубина» ее определяется масштабом первой инициирующей макроскопи-

ческой стадии, которая является, по-видимому, цепной разветвленной, самотормозящейся реакцией.

Во всех случаях проявления двухстадийности, суммированных на фиг. 11, эта стадийность связана именно с введением в систему катализирующей добавки. Таким образом, механизм катализирующего (инициирующего) действия многих гомогенных добавок следует представлять себе как результат осуществления инициирующей макроскопической стадии в начальный период развития суммарного процесса. В дальнейшем, продукты инициирующей реакции по тому или иному механизму индуцируют последующие макроскопические стадии. При этом в ряде случаев масштаб второй стадии или суммарного процесса существенно определяется глубиной инициирующей реакции. Такова новая точка зрения на механизм инициирующего действия гомогенных добавок (инициаторов и катализаторов) в медленных цепных разветвленных процессах. Наряду с этим интересно отметить и новые особенности в действии отрицательных ката-

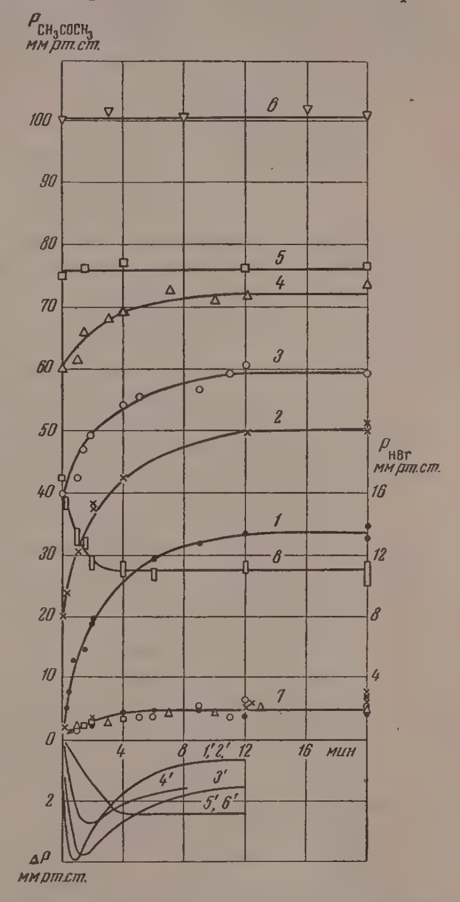


Фиг. 11. Фоторегистрации разогрева реагирующих смесей, указывающие на существование двух режимов тепловыделения (двух макроскопических стадий в механизме гомогенного катализа процесов окисления углеводородов): *1* — окисление C_3H_8 при 200° (катализатор HBr); *2* — окисление C_2H_6 при 266° HBr; *3*—окисление C_3H_8 при температурах: *а*) —319°; *б*) —324°; *в*) —333° (NO_2); *4* — окисление C_3H_8 при 285° (NOCl); *5* — окисление C_3H_8 при 327° (Cl_2).

Отметки времени — (вертикальные прямые) даются через каждые 30 *сек*

лизаторов (ингибиторов), связанные со стадийным механизмом процессов окисления.

Коль скоро рассматриваемые нами разделяющиеся во времени макроскопические стадии представляют собой цепные реакции с большим числом разнообразных элементарных реакций, то воздействие ингибиторов на разные стадии в принципе может быть разным. Иными словами, вещества, являющиеся ингибиторами для первой макроскопической стадии, могут не оказывать никакого действия на вторую стадию и наоборот. Возможны случаи подавления суммарного процесса в результате уничтожения ингибитором продукта, образованного инициирующей стадией, и т. п. Таким образом, возникают новые точки зрения по вопросу о механизме действия ингибиторов в сложных цепных процессах, включающих в свой механизм несколько макроскопических стадий.



Фиг. 12. Подавление процесса образования ацетона добавками ацетона в исходную смесь C_3H_8, O_2 и HBr: *1* — кинетическая кривая образования ацетона в смеси 80 *мм* C_3H_8+80 *мм* O_2+17 *мм* HBr; *2* — то же, с добавкой в исходную смесь 20 *мм* CH_3COCH_3; *3* — то же, с добавкой 40 *мм* CH_3COCH_3; *4* — то же, с добавкой 60 *мм* CH_3COCH_3 в исходную смесь; *5* — то же, с добавкой 75 *мм* CH_3COCH_3 (предельная концентрация); *6* — то же, с добавкой 100 *мм* CH_3COCH_3 (концентрация выше предельной); *7* — кинетическая кривая образования кислот для условий *1—6*; *8* — кинетика расходования HBr для условий *1—6*; *1'—6'* кинетические кривые реакции, снятые по изменению давления для случаев *1—6*

В качестве примера подавления суммарного процесса в результате воздействия добавки на инициирующую макроскопическую стадию может служить уменьшение конечных выходов ацетона при окислении пропана в присутствии HBr, если к исходной смеси добавляется ацетон. Подавляющий эффект добавок ацетона сказывается только в том случае, если добавки вводятся в исходную смесь или в течение периода развития первой инициирующей стадии. Чем позднее вводится добавка, тем меньше эффект ее действия. Наконец, при введении даже больших количеств ацетона после прохождения инициирующей стадии никаких изменений в выходе ацетона не наблюдается. Это означает, что ацетон подавляет только инициирующую макроскопическую стадию и не оказывает никакого действия на вторую стадию, индуцированную продуктами первой.

На фиг. 12 показано уменьшение выходов ацетона (при сохранении кинетического закона) с увеличением добавок ацетона в исходную смесь. Если же предельная концентрация добавки (75 *мм* рт. ст.), способная полностью подавить процесс образования ацетона, вводится спустя 15—20 *сек* после начала реакции, то никакого подавляющего действия не наблюдается.

Нетрудно представить себе обширные перспективы исследования действия ингибиторов, вводимых в реагирующую смесь на разных стадиях развития процесса.

В заключение следует отметить, что подробно рассмотренные нами особенности действия солевых катализаторов при окислении углеводородов в жидкой фазе также являются примером существования последовательности разделенных во времени макроскопических стадий.

Проблема управления цепными реакциями в химии в связи с существованием макроскопических стадий

Существование макроскопических стадий непосредственно приводит к мысли о развитии новых способов воздействия на ход реального сложного процесса при помощи различных физических и химических агентов, действующих на различные макроскопические стадии. Следует считать неправильным самоограничением стремление проводить многие сложные реакции при строго заданных с самого начала условиях (давление, температура, состав смеси, катализаторы, ингибиторы и т. п.). Тем самым заранее не предусматривается активное вмешательство в развитие процесса. Между тем разные макроскопические стадии по-разному будут относиться к заданным условиям. Совсем необязательно, чтобы условия, благоприятные для осуществления инициирующих стадий, были бы оптимальными и для последующих стадий, индуцированных начальной. Это означает, что при рациональном осуществлении сложной реакции следует изменять условия ведения процесса по ходу реакции (изменять температуру, состав смеси, вводить и удалять катализаторы, создавать искусственные инициирующие стадии типа газового инициирования и т. п.).

Медленное развитие цепной лавины при окислении углеводородов делает этот класс процессов весьма подходящим объектом для того, чтобы осуществлять разнообразные полезные, с практической точки зрения, воздействия по ходу реакции. Макроскопические стадии и продукты этих стадий (промежуточные и конечные вещества молекулярного характера) более доступны для изучения, нежели элементарные процессы, и потому их необходимо в первую очередь принимать во внимание, когда речь идет об управлении сложным процессом.

На современном этапе развития цепная теория уже вышла из рамок изучения простейших модельных реакций и плодотворно применяется к анализу процессов, происходящих в сложных химических системах, в гетерогенном катализе, в биологической химии. Поэтому столь желательна интенсивная разработка все новых и новых проблем в области цепной теории, внутреннее содержание которой поднимается до уровня общих законов развития многих процессов в природе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многие свойства и особенности цепного разветвленного механизма могут быть положены в основу разработки новых принципов управляемого проведения процессов окисления углеводородов. Способность цепных вырожденно-разветвленных реакций окисления углеводородов в жидкой фазе к самоподдерживающемуся и автоускоренному развитию, позволяет осуществлять их стимулирование («снятие» периода индукции) путем кратковременных воздействий газовых инициаторов, проникающих излучений, солевых катализаторов и т. п. в начальный период развития процесса.

При гомогенном катализе (индукции) процессов окисления углеводородов распространены явления стадийного протекания реакции в виде последовательности разделяющихся во времени макроскопических стадий.

В некоторых случаях аналогичная стадийность проявляется и в некатализированном окислении. Добавки отрицательных катализаторов (ингибиторов) могут оказывать различное действие на развитие этих стадий, в связи с чем возможны резкие отличия в действии ингибиторов при введении их в исходную и в реагирующую смесь. Существование разделяющихся во времени макроскопических стадий позволяет управлять процессами окисления путем изменения условий по ходу реакции, по мере перехода от одной макроскопической стадии к последующим.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
17. IX. 1957

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

Н. Н. АВГУЛЬ, А. А. ИСИРИКЯН, А. В. КИСЕЛЕВ, И. А. ЛЫГИНА и Д. П. ПОШКУС

АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СИЛ

Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР 31 октября 1957 г.

Одной из важнейших проблем химической термодинамики является расчет химических равновесий. Этот расчет, основанный на достижениях теории химической связи, теории теплоемкости, термохимии, статистической термодинамики и спектроскопических исследований состояния реагирующих веществ, позволяет вычислять химические равновесия из свойств реагирующих веществ, не прибегая к опытному исследованию равновесий. Аналогичная проблема должна быть разрешена и для адсорбции.

В настоящее время для определения адсорбционного равновесия (изотерм адсорбции) в какой-либо системе адсорбент — адсорбат каждый раз надо ставить новую экспериментальную работу, часто весьма кропотливую, требующую применения сложной и чувствительной аппаратуры. Необходимо развивать теоретические и экспериментальные работы, на основании которых можно было бы вычислять адсорбционные свойства системы адсорбент — адсорбат, в частности адсорбционные равновесия, из других свойств адсорбента и адсорбата. Простейшим случаем здесь является адсорбция газов на адсорбентах с однородной поверхностью; далее должны быть учтены усложнения, вносимые химической неоднородностью поверхности — выходом на поверхность кристаллических граней разных индексов и химическим модифицированием поверхности, а также усложнения, вносимые геометрической неоднородностью — шероховатостью поверхности, появлением и сужением пор. Наконец, при адсорбции из сильно сжатых газов или из жидких растворов должны быть учтены молекулярные поля в объемных фазах. Для решения этих проблем необходимы детальные сведения о строении и свойствах адсорбционных систем, на основании которых можно было бы произвести расчеты энергии и энтропии адсорбции, нужные для вычисления соответствующих функций распределения, химических потенциалов и констант равновесия. Большое вспомогательное значение имеет также развитие методов расчета адсорбционных свойств одних адсорбционных систем из известных адсорбционных свойств других систем. В общем виде эти проблемы рассмотрены одним из авторов в работе [1]. В настоящей работе рассматривается лишь одно из важных звеньев решения этих проблем — теоретическое и экспериментальное исследование энергии адсорбционных сил при физической адсорбции, главным образом сложных неполярных молекул на адсорбентах с атомной и ионной решеткой. Результаты теоретического расчета сравниваются с измерениями дифференциальных теплот адсорбции.

Энергия адсорбции как сумма энергии взаимодействия силовых центров молекулы адсорбата со всеми силовыми центрами адсорбента

Волновая функция, описывающая взаимное поведение ядер и электронов системы атомов, ионов или молекул, включает все «типы» взаимодействий между ними, в частности, в случае адсорбции, и все типы адсорбционных взаимодействий. Практически же удобнее трактовать различные типы взаимодействий как независимые [2]. Рассматривая в этой работе энергию адсорбции неполярных молекул при низких и обычных температурах, мы ввели в расчет силы отталкивания и силы притяжения — дисперсионные при адсорбции на неполярном адсорбенте, дисперсионные и электростатические (индукционные) при адсорбции на адсорбенте с ионной решеткой.

Важные теоретические исследования энергии адсорбции простых (одноатомных и двухатомных) неполярных молекул были выполнены еще во второй половине тридцатых годов Баррером на графите и Орром на KCl и CsJ. Вычисляя энергию адсорбции, Баррер [3] исходил из потенциала Леннард-Джонса «6; 12»

$$\varphi = -Cr^{-6} + Br^{-12}, \quad (1)$$

определяя константу дисперсионного притяжения по формуле Кирквуда, а константу отталкивания — из условия минимума φ-энергии взаимодействия молекулы адсорбата с одним атомом адсорбента на равновесном расстоянии r_e, откуда

$$\varphi = -C(r^{-6} - 0{,}5\, r_e^6 r^{-12}). \quad (2)$$

Далее Баррер впервые применил суммирование вместо интегрирования [4] взаимодействий молекулы адсорбата с отдельными атомами адсорбента (со 100 атомами базисной грани графита), так что энергия адсорбции

$$\Phi = \sum^{100} \varphi = -C \sum^{100} (r^{-6} - 0{,}5\, r_e^6 r^{-12}). \quad (3)$$

Орр [5] вычислял дисперсионный потенциал таким же образом, но ввел экспоненциальную формулу для потенциала отталкивания, а также индукционный потенциал в виде половины произведения поляризуемости на квадрат напряженности электростатического поля в центре молекулы адсорбата, вычисленного по Леннард-Джонсу и Дент [6]. Орр также применил суммирование взаимодействий молекулы адсорбата с отдельными центрами решетки адсорбентов. Нами были вычислены энергии адсорбции азота, аргона и криптона [7] и углеводородов [8—11] на графите по схеме Баррера. Однако в дальнейшем (доклад на втором Международном конгрессе по поверхностной активности в Лондоне [12]) мы провели суммирование потенциала Леннард-Джонса «6; 12» [1] не после определения константы отталкивания B через равновесное расстояние r_e по формуле (2), но до этого, так как молекула адсорбата находится в равновесии не с одним атомом адсорбента, но со **всеми** его атомами.

В этой работе потенциал отталкивания Φ_R был учтен нами в форме экспоненциальной зависимости от расстояния r_{ij} адсорбирующегося центра i до центра решетки адсорбента j

$$\Phi'_{iR} = B'_i \sum_j e^{-r_{ij}/\rho} \quad (4)$$

при значении $\rho = 0{,}21$ Å, предложенном для неона в работе [13]. При учете потенциала отталкивания в форме степенной зависимости

$$\Phi''_{iR} = B''_i \sum_j r_{ij}^{-m} \quad (5)$$

близкие результаты получились при $m = 17$.

В дальнейших расчетах энергии адсорбции на ионной решетке [14] константа ρ была рассчитана нами из свойств как адсорбата, так и адсорбента, по формуле

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right), \tag{6'}$$

где ρ_1 и ρ_2 соответствующие константы для индивидуальных взаимодействующих компонентов [15]. Кроме этого, в потенциале дисперсионных сил в работе [14] был учтен не только первый член с r^{-6} (1), но и следующие два члена с r^{-8} и r^{-10}. В соответствии с этим в настоящей работе мы исходили из следующих положений: 1) потенциал дисперсионных сил притяжения центра i молекулы адсорбата к решетке адсорбента с центрами j выражался трехчленной формулой

$$\Phi_{iD} = -C_{i1}\sum_j r_{ij}^{-6} - C_{i2}\sum_j r_{ij}^{-8} - C_{i3}\sum_j r_{ij}^{-10}, \tag{7}$$

2) потенциал индукционных сил притяжения выражался через поляризуемость центра молекулы адсорбата α_i и среднее электростатическое поле F, создаваемое адсорбентом в месте расположения этого центра i

$$\Phi_{iJ} = -0{,}5\alpha_i\bar{F}^2, \tag{8}$$

3) зависимость потенциала отталкивания от расстояния выражалась экспоненциальной формулой (4), причем константа ρ определялась соответствующими индивидуальными константами адсорбента и адсорбата по формуле (6); 4) равновесному расстоянию соответствует минимум энергии взаимодействия Φ_i центра i молекулы адсорбата со всеми центрами j решетки адсорбента [а не энергии взаимодействия φ с одним ее центром, как в (2)].

Энергия адсорбции неполярной молекулы на неполярном адсорбенте

Зависимость энергии адсорбции от геометрических свойств адсорбента и от расстояния от его поверхности. В соответствии с вышеизложенным, энергия адсорбции i-того центра молекулы адсорбата на неполярном адсорбенте, состоящем из j-тых центров

$$\Phi'_i = -C_{i1}\sum_j r_{ij}^{-6} - C_{i2}\sum_j r_{ij}^{-8} - C_{i3}\sum_j r_{ij}^{-10} + B'_i\sum e^{-r_{ij}/\rho}, \tag{9'}$$

где константы дисперсионного притяжения C_{i1}, C_{i2} и C_{i3} вычисляются теоретически, константа ρ — по формуле (6'), а константа отталкивания B'_i — из условия минимума Φ_i на равновесном расстоянии.

Из формулы (7) видно, что расчет Φ_{iD} распадается на вычисление констант дисперсионного притяжения C_{i1}, C_{i2} и C_{i3} и на вычисление соответствующих сумм, определяемых чисто геометрическими условиями строения решетки адсорбента, которое обычно хорошо известно. Вычисление констант C_{i1}, C_{i2} и C_{i3} можно произвести лишь по приближенным формулам. Эти формулы и входящие в них величины, выражающие физические свойства адсорбента и адсорбата, могут быть в дальнейшем уточнены. Поэтому вычисление геометрических сумм сделано отдельно от вычисления этих констант, чтобы при уточнении значений констант можно было бы использовать готовые значения сумм, связанные лишь с небольшими погрешностями в определении констант решеток адсорбентов. В случае отталкивательного члена константа ρ входит под знак суммы, поэтому разделение этих факторов здесь невозможно.

Входящие в формулу (9') суммы удобно выразить в виде явных функций расстояния z адсорбируемого центра i от наружной грани адсорбен-

та xy (проходящей через наружные центры j адсорбента). Суммирования r_{ij}^{-6}, r_{ij}^{-8} и r_{ij}^{-10} производились по 250—100 центрам j, а для $e^{-r_{ij}/\rho}$ — по 40—50 центрам j. Остальной объем адсорбента учитывался интегрированием. Это вычисление производилось для ряда значений z. Зависимость от z значений сумм степенных функций r_{ij} + интегралов оказалось возможным выразить соответствующими степенными функциями z, а зависимость значений $\Sigma e^{-r_{ij}/\rho}$ от z — экспоненциальной функцией z:

$$f_{D1}(z) = \left[\sum^{\infty} r_{ij}^{-6}\right](z) = \left[\sum^{r_1} r_{ij}^{-6}\right](z) + 2\pi\nu\left(\frac{1}{3r_1^3} - \frac{z}{4r_1^4}\right) = p_1 z^{-q_1}. \quad (10)$$

$$f_{D2}(z) = \left[\sum^{\infty} r_{ij}^{-8}\right](z) = \left[\sum^{r_2} r_{ij}^{-8}\right](z) + 2\pi\nu\left(\frac{1}{5r_2^5} - \frac{z}{6r_2^6}\right) = p_2 z^{-q_2}. \quad (11)$$

$$f_{D3}(z) = \left[\sum^{\infty} r_{ij}^{-10}\right](z) = \left[\sum^{r_3} r_{ij}^{-10}\right](z) + 2\pi\nu\left(\frac{1}{7r_3^7} - \frac{z}{8r_3^8}\right) = p_3 z^{-q_3}. \quad (12)$$

$$f'_R(z) = \sum e^{-r_{ij}/\rho} = ke^{-z/l}. \quad (13')$$

Здесь r_1, r_2 и r_3 — величины r_{ij}, соответствующие переходу от суммирования к интегрированию, а ν — число атомов углерода в 1 $см^3$ адсорбента. Таким образом

$$\Phi'_i(z) = -C_{i1}p_1 z^{-q_1} - C_{i2}p_2 z^{-q_2} - C_{i3}p_3 z^{-q_3} + B'_i ke^{-z/l}. \quad (14')$$

Константы p_1, q_1, p_2, q_2, p_3 и q_3 находились из логарифмических графиков, а константа l — из полулогарифмических графиков зависимости соответствующих величин f от z.

Зависимость Φ_i от z (14′) содержит одну неизвестную константу отталкивания B'_i. Вводя $\Phi_i(z)$ в условие минимума

$$\left(\frac{\partial\Phi_i(z)}{\partial z}\right)_{z=z_0} = 0, \quad (15)$$

где z_0 — соответствует равновесному расстоянию центра i от плоскости xy, находим B'_i, выразив ее через остальные константы и z_0,

$$B'_i k = \left[C_{i1}p_1 \frac{q_1 l}{z_0} z_0^{-q_1} + C_{i2}p_2 \frac{q_2 l}{z_0} z_0^{-q_2} + C_{i3}p_3 \frac{q_3 l}{z_0} z_0^{-q_3}\right] \cdot e^{z_0/l} \quad (16')$$

Подставляя формулу (16′) в (9′), получаем выражение для построения потенциальной кривой

$$\Phi'_i(z) = -C_{i1}p_1 z^{-q_1} - C_{i2}p_2 z^{-q_2} - C_{i3}p_3 z^{-q_3} + \left(\frac{q_1 l}{z_0} C_{i1}p_1 z_0^{-q_1} + \frac{q_2 l}{z_0} C_{i2}p_2 z_0^{-q_2} + \frac{q_3 l}{z_0} C_{i3}p_3 z_0^{-q_3}\right) e^{\frac{z_0 - z}{l}}. \quad (17')$$

В минимуме этой кривой (при $z = z_0$) энергия адсорбции

$$\Phi'_{i0} = -\left(1 - \frac{q_1 l}{z_0}\right) C_{i1}p_1 z_0^{-q_1} - \left(1 - \frac{q_2 l}{z_0}\right) C_{i2}p_2 z_0^{-q_2} - \left(1 - \frac{q_3 l}{z_0}\right) C_{i3}p_3 z_0^{-q_3}. \quad (18')$$

Аналогичные выражения можно получить и при использовании степенной зависимости потенциала отталкивания от r_{ij} (5). В этом случае

$$f''_R(z) = \left[\sum^{\infty} r_{ij}^{-m}\right](z) = \left[\sum^{r_m} r_{ij}^{-m}\right](z) + 2\pi\nu\left(\frac{1}{(m-3)\,r_m^{m-3}} - \frac{z}{(m-2)\,r_m^{m-2}}\right) = p_m z^{-q_m}, \quad (13'')$$

причем константа q_m находилась из логарифмического графика зависимости вычисленных для разных значений z величин $f''_R(z)$ от z. Таким образом

$$\Phi''_i(z) = -C_{i1}p_1 z^{-q_1} - C_{i2}p_2 z^{-q_2} - C_{i3}p_3 z^{-q_3} + B''_i p_m z^{-q_m}. \qquad (14'')$$

Из условия равновесия (15)

$$B''_i p_m = \left[C_{i1}p_1 \frac{q_1}{q_m} z_0^{-q_1} + C_{i2}p_2 \frac{q_2}{q_m} z_0^{-q_2} + C_{i3}p_3 \frac{q_3}{q_m} z_0^{-q_3}\right] z_0^{q_m}. \qquad (16'')$$

Зависимость Φ''_i от z получает вид

$$\Phi''_i(z) = -C_{i1}p_1 z^{-q_1} - C_{i2}p_2 z^{-q_2} - C_{i3}p_3 z^{-q_3} +$$
$$+\left[C_{i1}p_1 \frac{q_1}{q_m} z_0^{-q_1} + C_{i2}p_2 \frac{q_2}{q_m} z_0^{-q_2} + C_{i3}p_3 \frac{q_3}{q_m} z_0^{-q_3}\right] z^{-q_m} z_0^{q_m}, \qquad (17'')$$

а энергия адсорбции на равновесном расстоянии $z = z_0$

$$\Phi''_{i0} = -\left(1 - \frac{q_1}{q_m}\right) C_{i1}p_1 z_0^{-q_1} - \left(1 - \frac{q_2}{q_m}\right) C_{i2}p_2 z_0^{-q_2} - \left(1 - \frac{q_3}{q_m}\right) C_{i3}p_3 z_0^{-q_3}. \qquad (18'')$$

Формулы (18′) и (18″) в наших расчетах заменили формулу Баррера (3).

Результаты вычисления сумм и интегралов для разных значений z для конкретных случаев приводятся нами в отдельных статьях [14, 16].

Зависимость энергии адсорбции от физических свойств адсорбента и адсорбата. Мы уже рассмотрели способ вычисления константы отталкивания ρ в формуле (4) из соответствующих констант адсорбента и адсорбата (6′). Аналогично следует оценивать и константу отталкивания m в формуле (5), если желательно выразить потенциал отталкивания степенной функцией

$$m = \frac{1}{2}(m_1 + m_2). \qquad (6'')$$

В потенциале Леннард-Джонса для индивидуальных веществ для отталкивания принимается двенадцатая степень расстояния, поэтому наряду с вычислением Φ' через экспоненциальный закон для потенциала отталкивания при (6′) мы вычислили для сравнения и Φ'' через степенной закон для отталкивания при $m = 12$.

Константы дисперсионного притяжения могут быть вычислены различными способами [2, 17]. Для молекул со многими электронами эти константы можно выразить через средние поляризуемости и диамагнитные восприимчивости соответствующих молекул (или их неполярных звеньев) и центров адсорбента. Так, первую дисперсионную константу мы вычислили по формуле Кирквуда [18]:

$$C_{i1} = -6mc^2\alpha_i\alpha_j \frac{1}{\alpha_j/\chi_j + \alpha_i/\chi_i}. \qquad (19)$$

Для последующих констант можно получить аналогичные выражения [14, 17, 19]:

$$C_{i2} = \frac{45h^2}{32\pi^2 m}\alpha_i\alpha_j\left[\frac{1}{2\left(\frac{\alpha_j}{\chi_j}\Big/\frac{\alpha_i}{\chi_i}\right)+1} + \frac{1}{2\left(\frac{\alpha_i}{\chi_i}\Big/\frac{\alpha_j}{\chi_j}\right)+1}\right], \qquad (20)$$

$$C_{i3} = -\frac{105h^4}{256\pi^4 m^3 c^2}\alpha_i\alpha_j\left[\frac{\alpha_i/\chi_i}{3\left(\frac{\alpha_j}{\chi_j}\Big/\frac{\alpha_i}{\chi_i}\right)+1} + \frac{3}{4}\frac{1}{\frac{\chi_i}{\alpha_i}+\frac{\chi_j}{\alpha_j}} + \frac{\alpha_j/\chi_j}{3\left(\frac{\alpha_i}{\chi_i}\Big/\frac{\alpha_j}{\chi_j}\right)+1}\right]. \qquad (21)$$

В этих выражениях α_i и χ_i — поляризуемость и восприимчивость центра i молекулы адсорбата; α_j и χ_j — то же для центра j адсорбента; m — масса электрона; c — скорость света и h — постоянная Планка.

Энергия адсорбции сложной молекулы, состоящей из нескольких силовых центров i (атомов, групп атомов, звеньев углеводородной цепи), как было показано нами в [8, 10—12], выражается аддитивной функцией энергий адсорбции отдельных центров

$$\Phi = \sum_i \Phi_i, \tag{22}$$

поскольку поляризуемости и восприимчивости многих молекул (например молекул углеводородов) являются такими аддитивными функциями.

Энергия адсорбции неполярной молекулы на ионном адсорбенте

В этом случае к энергии дисперсионных сил добавляется энергия индукционных сил притяжения; их потенциал вычислялся по формуле (8). Электростатическое поле F неоднородно, но невелико, особенно при чередующемся расположении ионов на адсорбирующей грани ионного кристалла, например на грани (100) простых кубических решеток. Учитывая неоднородность этого поля, мы ввели в формулу (8) среднюю величину из квадратов максимального и минимального поля [14]

$$\overline{F}^2 = \frac{1}{2}(F^2_{\max} + F^2_{\min}). \tag{23}$$

Для грани (100) напряженность поля F вычислена в работе Леннард-Джонса и Дент [6], откуда $F_{\min} = 0$ (посредине между ионами *), а

$$F_{\max} = \frac{8\pi v\varepsilon}{d^2(1 + e^{-\sqrt{2}\cdot\pi})} e^{-\frac{\sqrt{2}\cdot\pi}{d}\cdot z}, \tag{24}$$

где v — валентность иона; ε — заряд электрона и d — константа решетки. Полагая $\frac{16\pi^2 v^2 \varepsilon^2}{d^4(1 + e^{-\sqrt{2}\cdot\pi})^2}\alpha_i = A_i$ и $\frac{2\sqrt{2}\cdot\pi}{d} = a$, получаем энергию индукционных сил при адсорбции в виде экспоненциальной функции z

$$\Phi_{iJ} = - A_i e^{-az}. \tag{25}$$

Для вычисления общей энергии адсорбции Φ_i этот член добавлялся в формулы (14′) или (14″), после чего константы отталкивания $B_i'k$ в (14′) или $B''_i p_m$ в (14″) вычислялись из условия равновесия (15) через константы дисперсионного притяжения $C_{i1}, p_1, q_1, C_{i2}, p_2, q_2, C_{i3}, p_3, q_3$, константы отталкивания l или q_m, расстояние z_0, а также через новые константы индукционного притяжения A_i и a. Для энергии адсорбции $\Phi'_i(z)$ при $z = z_0$ это дает, например, [14]:

$$\Phi'_{i0} = -\left(1 - \frac{q_1 l}{z_0}\right) C_{i1} p_1 z_0^{-q_1} - \left(1 - \frac{q_2 l}{z_0}\right) C_{i2} p_2 z_0^{-q_2} - \\ - \left(1 - \frac{q_3 l}{z_0}\right) C_{i3} p_3 z_0^{-q_3} - (1 - al) A_i e^{-az_0}. \tag{26}$$

Энергия адсорбции при стандартном заполнении поверхности

Приведенные выше расчеты дают энергию адсорбции изолированных молекул на однородной поверхности. В расчеты констант равновесия входит энергия адсорбции при стандартном заполнении поверхности ад-

---

* Иной способ учета этого поля и поляризуемости молекулы адсорбата в работе [20] не приводит к существенно отличным в количественном отношении результатам.

сорбента наполовину, $\theta = 0,5$ [8, 9, 11, 12]. Кроме того, сравнение с теплотами адсорбции часто удобнее производить не при $\theta = 0$, но при бо́льших заполнениях, так как в области малых заполнений остающаяся неоднородность поверхности обычно повышает теплоты адсорбции. Для пересчета Φ_0 от $\theta = 0$ до $\theta = 0,5$ надо учесть энергию взаимодействия между молекулами адсорбата в адсорбционном слое. На поверхностях неполярных адсорбентов и на поверхностях ионных адсорбентов с чередующимися ионами противоположных знаков между молекулами адсорбата преобладают силы притяжения [14]. При $\theta = 0,5$ средние расстояния между центрами этих молекул обычно достаточно велики (порядка 10Å). На таких расстояниях для целей определения относительно небольшой поправки к Φ_0* достаточно учесть энергию взаимодействия с ближайшими соседями, которую легко вычислить как энергию дисперсионного притяжения между двумя молекулами, умноженную на число ближайших соседей N. Таким образом, стандартная энергия адсорбции

$$\Phi^0 = \Phi_0 - NCr^{-6}_{\theta=0,5}, \tag{27}$$

где C — дисперсионная константа адсорбата, а $r_{\theta=0,5}$ — среднее расстояние между центрами молекул адсорбата при $\theta = 0,5$. Величины $NCr^{-6}_{\theta=0,5}$ составляют обычно менее 2—5% Φ_0.

Довольно сложным является вопрос о влиянии на энергию адсорбции температуры [10]. В приведенных выше расчетах от температуры зависят только геометрические факторы, связанные с параметрами решеток адсорбентов и ван-дер-ваальсовыми размерами молекул адсорбатов; эти величины мало меняются с температурой. Для практических применений выведенных формул большое значение имеет ориентация молекул адсорбата относительно решетки. С изменением температуры эта ориентация может изменяться от положения с наибольшей Ф к положениям с меньшими Ф. Для учета этого нужны исследования энтропии адсорбции. Необходимы также исследования теплот адсорбции при разных температурах и особенно теплоемкостей адсорбционных систем. Имеющиеся измерения показывают, что теплота адсорбции на неполярном адсорбенте — активном угле практически не зависит от температуры [21].

Энергия адсорбционных сил и теплота адсорбции на графите

Выбор констант. Мы рассмотрели адсорбцию на базисной грани, приняв следующие значения констант решетки: расстояние между соседними атомами углерода в базисной плоскости $a = 1,418$ Å; расстояние между соседними базисными плоскостями $c = 3,395$ Å **. На основании этих данных были вычислены величины f_{D1}, f_{D2}, f_{D3}, f'_R и f''_R для значений z, равных $2,0\,a$, $2,5a$, $3,0a$ и $3,5a$ ***. Подробные результаты этих расчетов приводятся отдельно [16].

Константа отталкивания ρ для бензола равна 0,28 Å [24]. Такое же значение ρ было принято для графита и для всех систем графит — углеводороды (6′), а также для неона, аргона, криптона и азота [19].

---

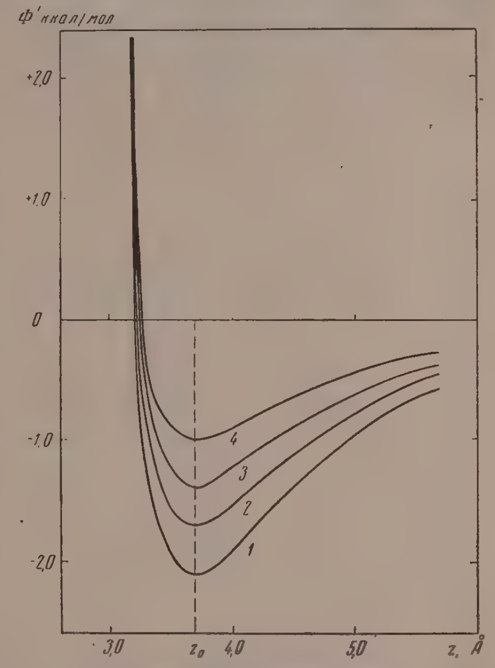
* Если основной задачей является не расчет взаимодействия с адсорбентом, а специально расчет взаимодействия между молекулами адсорбата, здесь нужен более точный метод.

** Это расстояние между наружной и следующей плоскостью возможно несколько иное [5, 22], однако это не должно вносить существенной погрешности, так как величина Ф в значительной мере определяется центрами наружной базисной плоскости.

*** Полученные нами величины f_{D1} и f''_R согласуются с приведенными в [23].

Константа m для этих систем была принята равной 12 по Леннард-Джонсу.

Величины поляризуемости и восприимчивости были приняты для графита равными $\alpha_j = 0{,}937 \cdot 10^{-24}$ *см*³ и $\chi_j = 10{,}54 \cdot 10^{-30}$ *см*³ [3]. Для молекул адсорбатов или их инкрементов были взяты средние величины α_i и χ_i. Вклад второго и третьего членов дисперсионного взаимодействия (диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного) составляет соответственно $\sim$ 5 — 10 и 0,5 — 1% от вклада общей энергии дисперсионных сил (7). Абсолютная величина энергии отталкивательных сил (4) составляет $\sim$ 35—40% от общей величины энергии дисперсионных сил (7).



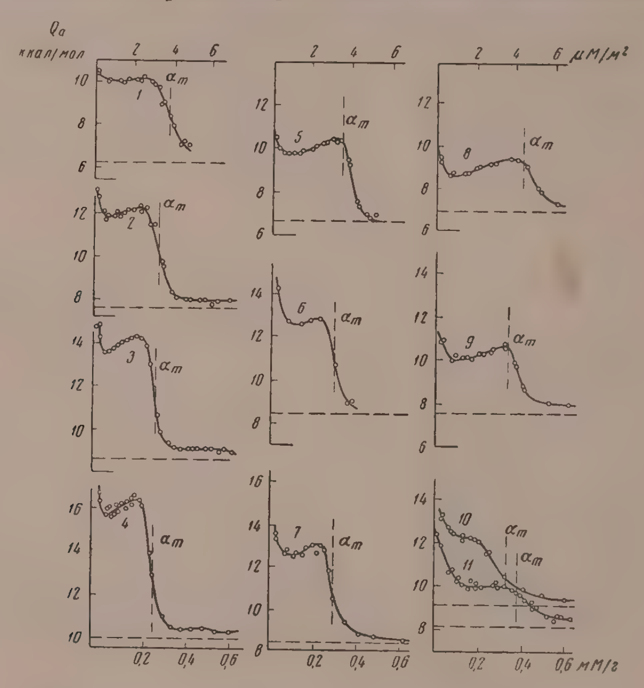
Фиг. 1. Потенциальные кривые при адсорбции групп алканов CH_3 (*1*), CH_2 (*2*), CH (*3*) и C(*4*) для положения над атомом углерода. Вклад обоих центров H в CH_2 принят одинаковым [8]

Следуя Барреру [3], мы вычислили значения Φ'_0 и Φ''_0 для трех различных положений молекулы или звена молекулы адсорбата i относительно центров адсорбента j (атомов углерода базисной грани): над атомом углерода Φ_c, над центром шестиугольника из этих атомов Φ_h и над серединой расстояния между двумя ближайшими атомами (над серединой бисектора) Φ_b. Первое положение является энергетически наименее выгодным, второе — наиболее выгодным. В положении над атомом углерода равновесное расстояние z_{0c} принято равным r_e — сумме ван-дер-ваальсового радиуса соответствующего центра молекулы адсорбата и половины межплоскостного расстояния в графите; соответственно $z_{0b} = \sqrt{r_e^2 - 0{,}25a^2}$ и $z_{0h} = \sqrt{r_e^2 - a^2}$. Погрешности величины r_e в 0,1 Å могут изменить Φ приблизительно на 10% [8]. Примеры вычисленных по уравнению (17′) потенциальных кривых для адсорбции на графите звеньев CH_3, CH_2, CH и C молекулы алканов при $z_0 = 3{,}70$ Å показаны на фиг. 1.

Дифференциальные теплоты адсорбции паров на графитированных сажах. Представляет интерес сопоставление результатов расчета энергии адсорбционных сил с соответствующими измерениями дифференциальных теплот адсорбции. К настоящему времени Биби с сотрудниками [25—27] Астоном и Грейсоном [28] и Россом и Уинклером [29] опубликованы надежные величины теплот адсорбции ряда благородных газов и азота на графитированных при высоких температурах сажах с весьма однородной поверхностью. Узкий интервал начального падения дифференциальной теплоты адсорбции Q_a, постепенное повышение Q_a к концу монослоя и резкий спад Q_a при переходе к преимущественной адсорбции во втором слое свидетельствуют о значительной однородности поверхности графитированных саж. Особенно однородной является поверхность графитированной при 2700° сажи P-33, для которой участок начального падения Q_a не проявляется [27]. Величины теплот адсорбции в средней

области θ практически не изменяются при повышении температуры графитирования выше 1500° [26]. Поэтому достаточно надежно можно оценить величины Q_a при $\theta = 0$, экстраполируя среднюю часть кривой зависимости Q_a от θ к $\theta = 0$ для саж, графитированных при температурах выше 1500°.

Особый интерес представляют теплоты адсорбции сложных молекул. В калориметре с постоянным теплообменом нами исследованы дифференциальные теплоты адсорбции паров одиннадцати углеводородов (н. алка-



Фиг. 2. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции на графитированной саже от адсорбированного количества паров углеводородов: н. пентана (*1*), н. гексана (*2*), н. гептана (*3*), н. октана (*4*), 2,2-диметилбутана (*5*), 3-метилгексана (*6*), 2,2,4-триметилпентана (*7*), циклопентана (*8*), метилциклопентана (*9*), толуола (10) и бензола (*11*). Горизонтальные пунктиры — теплоты конденсации L, вертикальные пунктиры — емкости монослоев α_m

нов, изо- и неоалканов, цикланов и ароматических) на саже сферон-6, графитированной при 1700° в водороде [8, 9, 11, 12, 30]. Биби с сотрудниками измерили на саже графон теплоты адсорбции бутена-1 и н.бутана [31]. Росс и Гуд определили изостерическую теплоту адсорбции н.бутана на графитированной при 2700° саже P-33 [32]. Результаты наших измерений приведены на фиг. 2.

Из фиг. 2 видно, что стандартные величины дифференциальных теплот адсорбции Q_a^0 при $\theta = 0{,}5$ можно определить по этим данным весьма точно. Эти данные позволяют также достаточно надежно определить Q_a при $\theta = 0$ экстраполяцией средней части кривых $Q_a = (\theta)$ в области мономолекулярного заполнения к $\theta = 0$ *.

* Часть кинетической энергии молекулы при переходе из газовой фазы в адсорбционный слой может выделиться в виде тепла (обычно 0,5 RT или RT), так что измеренные теплоты адсорбции соответственно могут несколько превышать величину Ф. Для учета этой поправки необходимы сведения о состоянии молекул в адсорбционном слое [33].

Результаты вычисления энергии адсорбционных сил на графите и сопоставление их с измеренными теплотами адсорбции на графитированных сажах. В табл. 1 приведены величины теплот адсорбции (при $\theta = 0$) и результаты расчета энергии адсорбционных сил для различных положений простых молекул относительно центров базисной грани графита.

Таблица 1

Сопоставление результатов теоретического расчета энергии адсорбции простых молекул на графите при $\theta = 0$ для трех разных положений Φ'_{0c}, Φ'_{0b} и Φ'_{0h} к средних значений $\overline{\Phi'_0}$ и $\overline{\Phi''_0}$ с экспериментальными величинами теплот адсорбции $Q_{a=0}$ (*ккал/мол*)

Адсорбат	$Q_{a=0}$	Φ'_{0c}	Φ'_{0b}	Φ'_{0h}	$\overline{\Phi'_0}$	$\overline{\Phi''_0}$
Неон	0,85 [28]	0,81	0,87	1,12	0,93	0,91
Аргон	2,6 [26]; 2,27 [29]	2,14	2,26	2,82	2,41	2,22
Криптон	3,9 [27]; 3,24 [29]	2,92	3,06	3,78	3,25	2,95
Азот	2,7 [25]; 2,19 [29]	2,14	2,27	2,89	2,43	2,30

Из таблицы видно, что измеренная теплота адсорбции лежит в пределах вычисленных величин $\overline{\Phi'_0}$ (из потенциала «6, 8, 10; $e^{-r/0,280}$») для разных положений. Величины $\overline{\Phi''_0}$ (из потенциала «6, 8, 10; 12») близки к величинам $\overline{\Phi'_0}$*.

Энергия адсорбции н. алканов рассчитывалась по (22) как аддитивная функция энергий адсорбций звеньев CH_3 и CH_2 [8]:

$$\Phi = 2\Phi_{CH_3} + (n-2)\,\Phi_{CH_2} = 2\,(\Phi_{CH_3} - \Phi_{CH_2}) + n\Phi_{CH_2} = a + bn. \quad (28)$$

Она является линейной функцией числа углеродных атомов n.

В табл. 2 приведены вычисленные по (18′) и (18″) значения инкрементов энергии адсорбции CH_3 и CH_2 и соответствующие инкременты теплоты адсорбции, а на фиг. 3 показана вычисленная зависимость средней величины $\overline{\Phi'_0}$ для разных положений н. алканов от n; точки представляют теплоты адсорбции. Вычисленные величины $\overline{\Phi'_0}$ и измеренные теплоты адсорбции $Q_{a=0}$ для пяти н. алканов сопоставлены также в табл. 2. Из этой таблицы и фиг. 3 видно, что величины $Q_{a=0}$ лежат в пределах, вычисленных для разных положений величин Φ'_0, и очень близки к средней величине $\overline{\Phi'_0}$:

$$-\overline{\Phi'_0} = 0{,}85 + 1{,}88\ n\ \text{ккал/мол}, \quad (28')$$

так как отдельные звенья молекулы н. алкана могут попадать в различные положения относительно базисной грани графита**. Расчет Φ''_0 (из потенциала «6, 8, 10; 12») приводит к несколько меньшим величинам.

* Сопоставление результатов расчета других авторов [3, 2, 34, 29] дано нами в [7]. В [35] приведены результаты расчета энергии адсорбции благородных газов на графите, при допущении о непрерывном распределении углерода в каждой плоскости. Они несколько занижены и близки к вычисленным нами для положения над атомом углерода. Для других положений в [34] получены результаты, близкие к полученным для положения над атомом углерода. По-видимому, это объясняется тем, что для всех положений в [34] были приняты одинаковые значения $z_{0c} = z_{0b} = z_{0h} = r_e$, тогда как для положений над центром шестиугольника и над бисектором тому же значению r_e соответствуют меньшие значения z_{oh} и z_{ob}, что увеличивает энергию адсорбции.

** Сделанные уточнения показывают, что ранее полученная нами формула [8, 10, 11]

$$-\Phi_0 = 0{,}9 + 1{,}85\ n\ \text{ккал/мол} \quad (29)$$

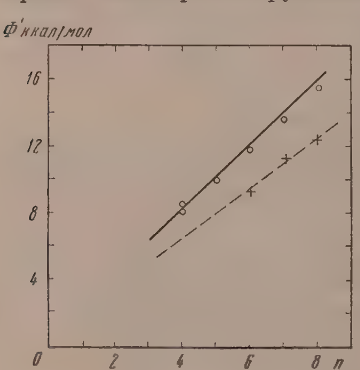
является достаточно хорошим приближением.

Таблица 2

Сопоставление результатов теоретического расчета энергии адсорбции углеводородов на графите для трех разных положений Φ'_{0c}, Φ'_{0b} и Φ'_{0h} и средних значений $\overline{\Phi'_0}$ и $\overline{\Phi''_0}$ с экспериментальными величинами теплоты адсорбции Q_a при $\theta = 0$ (*ккал/мол*)

Адсорбат	$Q_{a=0}$	Φ'_{0c}	Φ'_{0b}	Φ'_{0h}	$\overline{\Phi'_0}$	$\overline{\Phi''_0}$
CH_3 в н. алкане	2,30	2,10	2,20	2,73	2,31	2,09
CH_2 в н. алкане	1,80	1,69	1,77	2,19	1,88	1,71
н. Бутан	8,6 [31]					
	8,2 [32]	7,5	7,8	9,7	8,3	7,6
н. Пентан	10,0	9,2	9,6	11,9	10,2	9,3
н. Гексан	11,8	10,9	11,4	14,3	12,2	11,0
н. Гептан	13,6	12,6	13,6	15,4	14,0	12,7
н. Октан	15,5	14,2	14,9	18,5	15,9	14,4
2,2-Диметилбутан	9,4	9,0	9,6	11,5	10,0	9,2
3-Метилгексан	12,5	11,7	12,3	15,0	13,0	11,9
2,2,4-Триметилпентан	12,5	11,2	11,8	14,3	12,4	11,3
1-Бутен	8,2 [31]	6,5	6,9	8,5	7,3	6,6
Циклопентан	8,6	8,4	8,9	11,0	9,4	8,6
Метилциклопентан	9,9	9,2	9,6	11,9	10,2	9,3
Бензол	10,0	10,1	10,6	13,4	11,4	10,6
Толуол	12,1	11,8	12,1	15,6	13,2	12,3

Расчет энергии адсорбции изомерных алканов по аддитивной схеме встречает некоторые затруднения, так как для звеньев их молекул, удаленных на большие расстояния от поверхности, притяжение оказывается бо́льшим отталкивания. В действительности это компенсируется несколько бо́льшим отталкиванием ближайших к поверхности частей молекулы. Мы проводили расчет по аддитивной схеме, определяя потенциальную кривую молекулы по инкрементам энергии адсорбции отдельных звеньев из вычисленных по (17′) и (17″) потенциальных кривых.



Фиг. 3. Зависимость теоретически рассчитанной энергии адсорбции н. алканов $\overline{\Phi'_0}$ на графите при $\theta = 0$ (сплошная линия) и $(\overline{\Phi'})^\circ$ на MgO при $\theta=0,5$ (пунктирная линия). Точками отмечены экспериментальные данные: кружки $Q_{a=0}$ ($\theta = 0$) — для графитированной сажи; крестики — Q_a^0 для MgO

Энергия адсорбции циклопентана равна энергии адсорбции пяти групп CH_2 н. алканов. Из табл. 2 видно, однако, что к измеренной теплоте адсорбции близка не средняя для трех положений величина $\overline{\Phi'_0}$, но величина Φ'_{0c}, соответствующая положению звеньев CH_2 над атомами углерода. Это отвечает плоскому строению молекулы циклопентана, отдельные звенья которой, в отличие от звеньев н. алканов, не могут «погрузиться» в более выгодные места над центрами шестиугольников. Это имеет место и в случае адсорбции плоского кольца бензола.

Энергия адсорбции бензола на графите рассчитывалась из средних величин его поляризуемости и восприимчивости. Отметим, что при адсорбции на графите, не осложненной дополнительными взаимодействиями до-

норно-акцепторного типа, как при адсорбции на кислых адсорбентах [36], энергия адсорбции бензола меньше энергии адсорбции н.гексана (н. алкана с тем же числом углеродных атомов в молекуле).

Для расчета энергии адсорбции толуола следовало бы учесть разницу между вкладом водорода ароматического кольца и группы CH_3. Однако эта разница невелика, поэтому мы рассчитали энергию адсорбции толуола как сумму энергий адсорбции бензола и группы CH_2 н.алканов.

Расчет энергии адсорбции α-моноолефинов мы провели, суммируя энергию адсорбции группы $CH_2{=}CH$ и нормального алифатического радикала. Это дает линейную зависимость Ф от n:

$$\Phi = \Phi_{CH_2=CH} + (n-3)\,\Phi_{CH_2} + \Phi_{CH_3} = \Phi_{CH_2=CH} + \Phi_{CH_3} - 3\Phi_{CH_2} + n\Phi_{CH_2} \qquad (30)$$

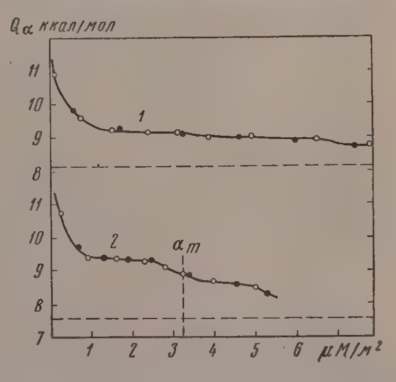
$$-\overline{\Phi'_0} = -0{,}2 + 1{,}88\,n \text{ ккал/мол} \qquad (30')$$

Вычисленные величины для 1-бутена приведены также в табл. 2.

Приведенные на фиг. 3 и в табл. 2 данные показывают, что расчет энергии адсорбции углеводородов на графите, исходя из потенциала «6, 8, 10; $e^{-r/0,28}$» дает результаты, весьма близкие к полученным теплотам адсорбции.

Энергия адсорбционных сил и теплота адсорбции углеводородов на окиси магния

Выбор констант. Нами рассмотрена адсорбция на грани (100). Значение константы решетки d принято равным 2,1 Å. Подробные результаты вычислений f_{D1}, f_{D2}, f_{D3}, f'_R и f''_R для разных значений z приводятся в работе [14]. Для адсорбции углеводородов z_0 принято одинаковым для всех положений и равным сумме ван-дер-ваальского радиуса соответствующего звена молекулы адсорбата и половины d. Поляризуемости и восприимчивости ионов принимались равными соответственно $\alpha_{Mg^{++}} = 0{,}11 \cdot 10^{-24}$; $\alpha_{O^{--}} = 1{,}69 \cdot 10^{-24}$; $\chi_{Mg^{++}} = -6{,}7 \cdot 10^{30}$ и $\chi_{O^{--}} = -10 \cdot 10^{-30}$ см³ [14]. Константа отталкивания $\rho = 0{,}31$ Å была получена по формуле (6′) из величины $\rho = 0{,}28$ Å для углеводородов и $\rho = 0{,}34$ Å — для ионных кристаллов [37]. В формуле со степенной зависимостью потенциала отталкивания было принято $m = 12$. Расчет проводился с учетом вклада индукционных сил (26), причем в (25) вводились средние величины поляризуемостей адсорбатов.



Фиг. 4. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции MgO от адсорбированного количества углеводородов: бензола (1) и н. гексана (2). Горизонтальные пунктиры — теплоты конденсации L; вертикальный пунктир — емкость монослоя a_m; черные точки — десорбция

Вклады первого, второго и третьего членов энергии дисперсионных сил, энергии индукционных сил и абсолютной величины энергии отталкивания составляют от общей энергии сил притяжения (дисперсионных и индукционных) соответственно около 81—83; 12—14; 3; 2 и 42—48%.

Дифференциальные теплоты адсорбции паров на MgO были вычислены для $\theta = 0{,}5$ из изостер Шрейнером и Кемболом для адсорбции н. гептана, бензола и толуола [38]. Нами были

определены дифференциальные теплоты адсорбции на MgO паров н. гексана, н.октана и бензола в калориметре с постоянным теплообменом, описанном в [39]. Окись магния была получена нами прокаливанием в вакууме при 1000° весьма крупнопористого препарата $Mg(OH)_2$ [40,41]. Полученные результаты приведены на фиг. 4: они позволяют надежно определить стандартные теплоты адсорбции Q_a^0. Поэтому величины Φ были вычислены по формуле (27) также для $\theta = 0{,}5$.

Результаты вычисления энергии адсорбционных сил на MgO и сопоставление их с измеренными теплотами адсорбции. В табл. 3 приведены соответствующие величины $(\overline{\Phi}')^0$, $(\overline{\Phi}'')^0$ и Q_a^0 (для $\theta = 0{,}5$) Для н.алканов расчет дает линейную зависимость:

$$-(\overline{\Phi}')^0 = 0{,}90 + 1{,}39\,n \ \ \textit{ккал/мол} \qquad (31')$$

и

$$-(\overline{\Phi}'')^0 = 0{,}94 + 1{,}50\,n \ \ \textit{ккал/мол.} \qquad (31'')$$

На фиг. 3 расчет по формуле (31′) сопоставлен с теплотами адсорбции. Из фиг. 3 и табл. 3 видно, что энергия адсорбции углеводородов на окиси

Таблица 3

Сопоставление результатов теоретического расчета энергии адсорбции углеводородов на MgO $(\overline{\Phi}')^0$ и $(\overline{\Phi}'')^0$ (при $\theta = 0{,}5$) с экспериментальными величинами теплот адсорбции Q_a^0, *ккал/мол*

Адсорбат	Q_a^0	$(\overline{\Phi}')^0$	$(\overline{\Phi}'')^0$
н. Гексан	9,4	9,2	9,9
н. Гептан	11,3 [38]	10,6	11,4
н. Октан	12,4	12,0	12,9
Бензол	9,2; 9,1 [38]	8,4	9,3
Толуол	10,3 [38]	9,8	10,8

магния, несмотря на дополнительный вклад индукционных сил притяжения, меньше энергии адсорбции на графите за счет меньшей энергии дисперсионных сил. Вычисленные величины энергии адсорбционных сил и в этом случае близки к измеренным теплотам адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод расчета энергии адсорбции неполярных молекул с учетом трех членов в потенциале дисперсионных сил с константами, вычисляемыми через поляризуемости и магнитные восприимчивости; с учетом индукционного потенциала через среднюю поляризуемость адсорбата и среднее электростатическое поле адсорбента; с учетом потенциала отталкивания с константой в экспоненте, вычисляемой из индивидуальных констант адсорбента и адсорбата, и с суммированием всех взаимодействий данного силового центра молекулы адсорбата со всеми центрами решетки адсорбента. Предэкспоненциальная константа отталкивания определялась из условия минимума суммарной энергии всех взаимодействий на равновесном расстоянии от поверхности адсорбента.

2. Вычисленные величины энергии адсорбции благородных газов, азота и тринадцати углеводородов различного строения (нормальных и изомерных алканов, алкена, цикланов и ароматических) на графите близки к измеренным теплотам адсорбции на графитированных сажах.

3. Вычисленные величины энергии адсорбции н. алканов, бензола и толуола на окиси магния также близки к измеренным теплотам адсорбции.

4. При адсорбции на графите вклады первого, второго и третьего членов энергии дисперсионных сил и абсолютная величина энергии отталкивания составляют от общей энергии дисперсионных сил для исследованных адсорбатов соответственно 90—95, 5—10, 0,5—1 и 35—40%.

При адсорбции на MgO вклады первого, второго и третьего членов энергии дисперсионных сил, энергии индукционных сил и абсолютной величины энергии отталкивания составляют от общей энергии сил притяжения (дисперсионных и индукционных) соответственно около 81—83, 12—14, 3, 2 и 42—48%.

Институт физической химии
Академии наук СССР и
Лаборатория адсорбции Московского
Государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3. IX. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Вестник АН СССР, 1957, № 10, 43.
2. J. H. de Boer, Сб. «Advances in Colloid Science» 3. N. Y. 1950, стр. 1.
3. R. M. Barrer, Proc. Roy. Soc. (London) A161, 476 (1937).
4. Ф. Лондон, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», 3, ОНТИ, Химтеоретиздат, Л., 1937, стр. 329.
5. W. J. G. Orr, Proc. Roy Soc. (London) A173, 349 (1939).
6. J. E. Lennard-Jones, B. M. Dent, Trans. Faraday Soc. 24, 92 (1928).
7. Н. Н. Авгуль и А. В. Киселев, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 230
8. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, ЖФХ 30, 2106 (1956).
9. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1304.
10. Н. Н. Авгуль и А. В. Киселев, ДАН 112, 673 (1957).
11. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1021.
12. A. V. Kiselev, Сб. «Reprint of the Second International Congress of Surface Activity» (London), 1957, 5, стр. CG 1.
13. K. F. Herzfeld, Phys. Rev. 52, 374 (1937).
14. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, ЖФХ (в печати).
15. C. Zerner, Phys. Rev. 37, 556 (1931).
16. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, ОХН (в печати).
17. H. Margenau, Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939).
18. J. G. Kirkwood, Phys. Z. 33, 57 (1932).
19. R. Heller, J. Chem. Phys. 9, 154 (1941).
20. F V. Lenel, Z. phys. Chem. B23, 379 (1933).
21. J. N. Pearce, G. H. Reed, J. Phys. Chem. 35, 905 (1931); 39 293 (1935).
22. A. D. Crowell, J. Chem. Phys. 22, 1397 (1954).
23. L. A. Girifalco, R. A. Lad, J. Chem. Phys. 25, 693 (1956).
24. V. Myers, J. Chem. Phys. 18, 1442 (1950).
25. R. A. Beebe, J. Biscoe, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Am. Chem. Soc. 69, 95 (1947).
26. R. A. Beebe, D. M. Young, J. Phys. Chem. 58, 95 (1954).
27. C. H. Amberg, W. B. Spencer, R. A. Beebe, Canad. J. Chem. 33, 305 (1955).
28. J. G. Aston, J. Greyson, Сб. «Reprint of the Second International Congress of Surface Activity», 3, London, 1957, 3, стр. CC 199.
29. S. Ross, W. Winkler, J. Coll. Sci. 10, 319, 330 (1955).
30. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН (в печати).
31. R. A. Beebe, M. H. Polly, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Am. Chem. Soc. 69, 2294 (1947).
32. J. W. Ross, R. J. Good, J. Phys. Chem. 60, 1167 (1956).
33. R. M. Barrer, Report to the 10-th Council, Brussels, 1956.
34. A. D. Crowell, D. M. Young, Trans Faraday Soc. 49, 1080 (1953).
35. A. D. Crowell, J. Chem. Phys. 26, 1407, (1957).
36. А. А. Исирикян и А. В. Киселев, ДАН, 115, № 2 (1957).
37. M. Born, J. E. Mayer, Z. Phys. 75, 1 (1932).
38. S. D. L. Shreiner, C. Kemball, Trans. Faraday Soc. 49, 292 (1953).
39. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, ЖФХ, 31, 2125 (1957).
40. А. В. Киселев, И. Е. Неймарк, Д. П. Пошкус, М. А. Пионтковская, Изв. АН СССР, ОХН (в печати).
41. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Изв. АН СССР, ОХН (в печати).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. А. БАЛАНДИН и Г. А. ФРИДМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОФАЗНОГО ГИДРОЛИЗА ХЛОРБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ФОСФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Подбор катализаторов для реакции парофазного гидролиза галоидарилов был предметом многих исследований. В поисках катализаторов этой реакции были испытаны десятки веществ, принадлежащих к различным классам соединений: металлы, их окиси, соли, кислоты. Оказалось, что только один силикагель в отсутствие промоторов избирательно ускоряет эту реакцию. Активность некоторых из упоминаемых в литературе сложных катализаторов, несомненно, также обусловлена наличием в их составе поликремневой кислоты [1]. Лишь немногие другие вещества проявляют каталитическую активность в этой реакции. Небольшой и малоустойчивой активностью обладают, например оловянная [2], титановая [2, 3] и алюминиевая кислоты [4]. Выход фенола из хлорбензола при 450—500° в их присутствии ниже 1% от теорет., но может быть несколько повышен промотированием хлорной медью. Мала и избирательность действия этих катализаторов: выход соляной кислоты значительно превышает выход фенола. Однако в отсутствие катализаторов в тех же условиях хлорбензол вообще не реагирует с водой.

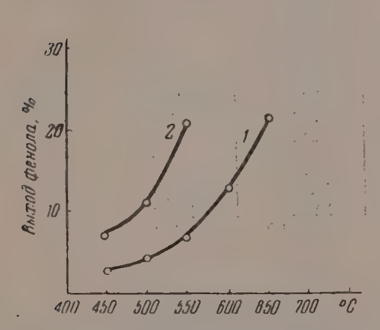
Все эти и ряд других фактов удовлетворительно объясняются выдвинутой нами ранее теорией, согласно которой в процессе парофазного гидролиза на силикагеле имеет место поверхностное взаимодействие галоидарила с силикагелем как слабой, но термически устойчивой кислотой [5]. Высказанная точка зрения объясняет и трудность подбора катализаторов для этой реакции. Оказывается, почти неизвестны соединения, которые, подобно силикагелю, проявляли бы слабые кислые свойства, были бы устойчивы в условиях реакции при высокой температуре и отвечали бы другим требованиям, предъявляемым теорией к катализатору этой реакции. Подробное рассмотрение модели катализатора реакции парофазного гидролиза галоидарилов дано в работах [1, 5].

Естествен поэтому интерес, который вызывают встречающиеся указания на каталитическую активность фосфатных катализаторов, состав и свойства которых слабо освещены в литературе. В качестве катализаторов парофазного гидролиза хлорбензола при 350—700° в патентах рекомендованы нейтральные и кислые пирофосфаты марганца и их смеси с добавкой меди [6], фосфат кальция [7] и другие фосфаты щелочно-земельных металлов, на которые нанесены: Cu, Ni, Co, Ag, Au или металлы Pt-группы [8], соли, окиси или гидроокиси металлов, на которые нанесен фосфат меди или цинка [9]. Указывается, что выход фенола в реакции достигает 90% от теорет. Подобно хлорбензолу, на фосфатных катализаторах омыляются также хлорпроизводные толуола, нафталина, дифенила и др. Фосфатные катализаторы были испытаны на опытной установке в Германии [10].

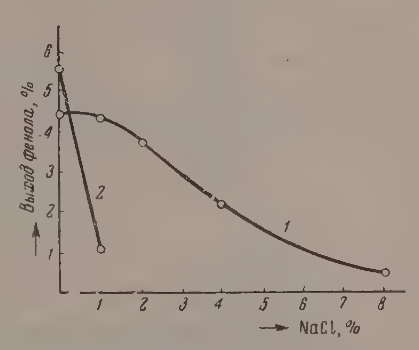
Проведенное нами исследование показывает, что трехзамещенный фосфат кальция также является активным катализатором этой реакции, наряду с силикагелем. Вероятное сходство в механизме их активирующего действия может быть объяснено кислотной природой обоих катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данном исследовании применялась такая же методика опыта, как и в ранее описанном, с применением силикагелевого катализатора [11]. Реакция проводилась проточным методом. Во всех опытах поддерживалось одно и то же весовое отношение $H_2O : C_6H_5Cl \sim 1$. Продолжительность опыта была 1—2 *ч*. Объемная скорость составляла 300 *г* хлорбензола на литр катализатора в час. Выход кислоты и фенола дан в процентах к теоретическому, считая на пропущенный хлорбензол.

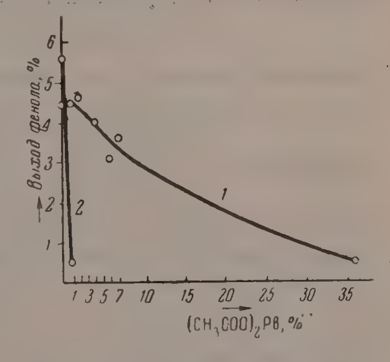


Фиг. 1. Каталитическая активность: *1* — фосфата; *2* — силикагеля



Фиг. 2. Дезактивирование фосфатного (*1*) и силикагелевого (*2*) катализаторов хлористым натрием в реакции гидролиза хлорбензола при 500°

Предварительными опытами было установлено, что метафосфорная кислота, фосфорнокислая медь и двузамещенный фосфорнокислый кальций не активны в исследуемой реакции. Продажные препараты трехзамещенного фосфорнокислого кальция (отечественные и кальбаумовские), по-видимому, содержат примеси; они также были мало активны и неустойчивы. В отличие от них трехзамещенный фосфат, получавшийся нами из растворимых солей кальция и фосфорной кислоты или нейтрализацией гидроокиси кальция кислотой, имел высокую активность и стабильность. Для сравнения на фиг. 1—3 приведены кривые, характеризующие активность силикагеля при различных температурах и его дезактивирование минеральными примесями. Эти кривые составлены по ранее опубликованным нами данным.



Фиг. 3. Дезактивирование фосфатного (*1*) и силикагелевого (*2*) катализаторов ацетатом свинца в реакции гидролиза хлорбензола при 500°

Как следует из табл. 1 и фиг. 1, в присутствии фосфатного катализатора реакция парофазного гидролиза хлорбензола протекает с измеримой скоростью в том же интервале температур, что и с силикагелем (450—600°). Активность фосфатного катализатора ниже активности силикагеля. Чтобы на фосфате получить такой же выход фенола, как и на силикагеле, необходимо повысить температуру реакции примерно на 100°. Как видно из опытов при 450°, при работе со свежеприготовленным фосфатным катализатором выход соляной кислоты ниже выхода фенола. В последующих опытах при 500 и 550°, при более длительной работе, выходы кислоты и фенола

Таблица 1

Гидролиз хлорбензола в присутствии фосфатного катализатора *

$H_2O : C_6H_5Cl$ вес.	Температура в °C	Выход в %	
		C_6H_5OH	HCl
1,1	450	4,2	—
0,9	450	3,3	0,2
1,1	450	2,2	0,5
1,1	500	5,6	0,9
1,0	500	5,4	2,1
1,1	500	3,7	2,8
1,0	500	3,2	2,5
1,1	550	8,1	6,4
1,2	550	6,9	6,8
0,8	550	5,4	6,2
0,8	600	13,5	14,6
1,1	600	12,4	15,6
1,2	650	21,4	28,0
0,9	650	9,6 **	16,7
1,0	500	3,8	3,7
0,8	500	4,3	4,4

* Катализатор регенерировался 2—4-часовой обработкой воздухом при 525—550° при переходе к каждой новой температуре.

** Причиной сильного снижения активности катализатора в этом опыте, по-видимому, является зауглероживание его поверхности.

уравниваются. С фосфатным катализатором реакция протекает с большой избирательностью до 550°. При более высоких температурах выход соляной кислоты сильно превышает выход фенола — признак наличия побочных процессов. Результаты наших опытов подтверждают, что фосфатный катализатор сам по себе, в отсутствие промоторов, активен в исследуемой реакции.

Таблица 2

Термическая устойчивость фосфатного катализатора

Характер термического воздействия	Температура опыта в °C	Выход в %	
		C_6H_5OH	HCl
До опыта при 650°	500	4,4	2,1
После опыта при 650°	500	4,0	4,0
После прокаливания при 850°	500	0,9	0,8
До прокаливания при 850°	550	7,2	—
После прокаливания при 850°	550	2,2	—

В табл. 2 приведены данные о влиянии прокаливания на активность фосфатного катализатора. Из табл. 2 видно, что выход фенола в опыте при 500°, проведенном на катализаторе после опыта при 650° с последующей двухчасовой регенерацией, был почти такой же (4%), как и до опыта при 650° (4,4%). Сходные с этими данные были получены и в последних двух опытах (табл. 1) при 500°, также проведенных после опытов при 650°. Из других опытов табл. 2 следует, что на катализаторе, подвергнутом двухчасовому прокаливанию на воздухе при 850°, выход фенола в опыте при 500° составил 0,9%, а в опыте при 550—2,2%.

Таким образом, после опыта при 650° и последующей регенерации катализатор почти полностью сохранил свою активность. Только после прокаливания при 850° каталитическая активность фосфата снизилась в 4—5 раз. Сопоставление этих результатов с ранее полученными показывает, что термостабильность фосфатного катализатора выше термостабильности силикагеля [11].

Ранее нами было установлено, что минеральные примеси, например NaCl, $(CH_3COO)_2Pb$ и другие, прибавленные в количестве 1%, почти нацело дезактивируют силикагелевый катализатор [12]. Иначе ведет себя фосфатный катализатор. В табл. 3 и 4 и на фиг. 2 и 3 приведены данные о выходе фенола при работе с образцами фосфатного катализатора, пропитанными различными количествами хлорида натрия и ацетата свинца.

Таблица 3

Дезактивирование фосфатного катализатора поваренной солью

Содержание поваренной соли в катализаторе в вес. %	Температура опыта в °С	Выход в %	
		C_6H_5OH	HCl
0,0	500	4,5	2,1
1,0	500	4,4	3,0
2,0	500	3,8	3,5
4,0	500	2,2	—
8,0	500	0,5	1,8

Таблица 4

Дезактивирование фосфатного катализатора ацетатом свинца

Содержание ацетата в катализаторе в вес. %	Температура в °С	Выход в %	
		C_6H_5OH	HCl
0,0	500	4,5	2,1
1,0	500	4,5	4,7
2,0	500	4,6	5,0
4,0	500	4,0	4,7
6,0	500	3,1	3,1
7,0	500	3,6	4,0
36,0	500	0,4	0,8

Из этих данных следует, что фосфат почти не реагирует на прибавление 1—2% минеральной примеси.

Сильное дезактивирование фосфата наблюдается лишь при прибавлении 8% поваренной соли; для ацетата свинца требуется еще большее количество.

Механизм активирующего действия фосфорнокислого кальция. Исследуя механизм парофазного гидролиза галоидарилов, мы пришли к заключению, что катализирующее действие силикагеля определяется его доступными OH-группами [5]. Подвижный атом водорода в OH-группе силикагеля взаимодействует с хлорбензолом по связи C — Cl:

$$\begin{array}{c}OH\\|\\Si\\\|\\O\end{array}—O—\cdots—\begin{array}{c}\\\\Si\\\|\\O\end{array}—O—\begin{array}{c}OH\\|\\Si\\\|\\O\end{array} + C_6H_5Cl \rightarrow \begin{array}{c}OH\\|\\Si\\\|\\O\end{array}—O—\cdots—\begin{array}{c}\\\\Si\\\|\\O\end{array}—O—\begin{array}{c}OC_6H_5\\|\\Si\\\|\\O\end{array} + HCl\cdots \quad (A)$$

Промежуточно образующаяся на поверхности силикагеля сложно-эфирная группа далее гидролизуется некаталитически:

$$\begin{array}{c}OH\\|\\Si\\\|\\O\end{array}—O—\cdots—\begin{array}{c}\\\\Si\\\|\\O\end{array}—O—\begin{array}{c}OC_6H_5\\|\\Si\\\|\\O\end{array} + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + \begin{array}{c}OH\\|\\Si\\\|\\O\end{array}—O—\cdots—\begin{array}{c}\\\\Si\\\|\\O\end{array}—O—\begin{array}{c}OH\\|\\Si\\\|\\O\end{array}\cdots \quad (Б)$$

В стадии (Б) образуется фенол и регенерируются OH-группы силикагеля, способные вновь и многократно катализировать процесс.

Мы полагаем, что выдвинутый нами механизм катализа парофазного гидролиза ароматически связанного галоида силикагелем приложим также к кристаллогидрату фосфата кальция. Как показано в исследованиях Семишина, твердые кристаллогидраты — соли металлов — представляют собой соединения с более или менее выраженными кислотными свойствами, лишь качественно отличающиеся от твердых кислот и кислых солей [13]. При 400—500° подвижность водорода в кристаллогидратах должна быть еще большей. Это дает нам основание предположить, что каталитическая

активность трехзамещенного фосфорнокислого кальция также обусловлена его ОН-группами, содержащими подвижный атом водорода:

```
       O
  Ca<     >P — O
       O    |
     O/     ¦
  Ca<       O
     O
      \     |
       O    |
  Ca<     > P—OH
       O
```

С этой точки зрения большая термическая устойчивость катализатора может быть объяснена высокой прочностью кристаллогидрата трехзамещенного фосфата при высокой температуре.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась реакция парофазного гидролиза хлорбензола в присутствии фосфатных катализаторов. Подтверждена активность однокомпонентного фосфатного катализатора в отсутствие промоторов.

2. Исследовано влияние температуры на степень превращения хлорбензола и селективность процесса. Найдено, что фосфатный катализатор термически более устойчив, чем силикагелевый, и менее чувствителен к дезактивирующему действию минеральных примесей.

3. Высказано предположение об общности механизма активирования реакции парофазного гидролиза фосфатным и силикагелевым катализаторами.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин, Усп. хим. 22, вып. 5, 581 (1954).
2. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, А. И. Лебедева, и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 439.
3. Д. В. Тищенко и А. М. Чурбаков, ЖПХ 7, 714 (1934).
4. A. A. Vernon, F. T. Thompson, J. Phys. Chem. 727 (1940).
5. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Г. А. Фридман и А. И. Лебедева, Изв. АН СССР, ОХН 1945, 154.
6. Герм. пат. 725034; С. 1, 1000 (1943).
7. Ам. пат. 2311777; С. А. 37, 4405 (1943).
8. Франц. пат. 756814; С., I, 2040, 1934.
9. Ам. пат. 1961834; С. II, 1845, 1934.
10. Н. Н. Ворожцов мл., ЖХП, № 6, 176 (1947).
11. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, А. И. Лебедева и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 53.
12. И. Е. Неймарк, Л. Х. Фрейдлин, Р. Ю. Шейнфайн и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 311.
13. В. И. Семишин, ЖОХ, 10, 319, 382, 395 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

РЕАКЦИЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕЛОМЕРОВ

Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР 30 октября 1957 г.

Коллектив лаборатории элементоорганического синтеза Института элементоорганических соединений Академии наук СССР в течение ряда последних лет избрал в качестве основы для развития своих синтетических работ область реакции теломеризации и химических превращений теломеров. До настоящего времени наиболее доступными для синтеза алифатическими соединениями являются, с одной стороны, низкомолекулярные вещества, содержащие 1—6 атомов углерода в молекуле, с другой стороны, — высокомолекулярные соединения, содержащие многие тысячи атомов в молекуле. Между этими крайними типами веществ лежит малоисследованная область соединений со «средними» молекулярными весами.

Мы считаем, что реакция теломеризации, как реакция контролируемой полимеризации, даст возможность проникнуть в эту малоисследованную область. Реакция теломеризации привлекает к себе и тем, что она дает возможность легко конструировать молекулы, содержащие заданные концевые группы, так как эти группы, как известно, обусловлены природой взятого вещества — переносчика цепи реакции. Наконец, в-третьих, возможность получения посредством этой реакции набора индивидуальных теломер-гомологов дает возможность легко получать серии одинаково построенных веществ, отличающихся длиной цепочки, связывающей реакционно-способные группы, что важно для изучения ряда общих вопросов, например взаимного влияния групп в молекуле и других.

Реакция теломеризации

Наиболее подробно нами изучены уже известные реакции теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом [1] и хлороформом [2]. Результаты этого исследования сообщены в ряде публикаций [3—5]. Здесь отметим только, что нам удалось показать, в противоположность литературным данным, что высшие α, α, α, ω-тетрахлоралканы и α, α, α-трихлоралканы могут быть получены при сравнительно низких давлениях, 100—200 *атм*. Основным фактором, регулирующим средний молекулярный вес теломеров, является молярное соотношение этилена и четыреххлористого углерода или хлороформа, соответственно введенных в реакционную зону.

Нам удалось выделить в индивидуальном виде ранее не известные α, α, α, ω-тетрахлоралканы с числом атомов углерода в молекуле от 11 до 23, а также узкие фракции тетрахлоралканов, содержащие в среднем 25, 35, 51 атомов углерода в молекуле [4, 6]. В случае α, α, α-трихлоралканов нами выделены ранее не известные соединения, содержащие 13—17 атомов углерода в молекуле [4]. Совместно с Институтом азотной промышленности (Овакимян и Беэр) нами организовано опытное про-

изводство низших α, α, α, ω-тетрахлоралканов [3, 7], а совместно с Институтом синтетических и натуральных душистых веществ (Белов) — опытное производство высших тетрахлоралканов [5]. В последнее время нами разработана новая реакция — термическая теломеризация олефинов с силанами, содержащими Si — H-связь [8, 9]. Выбор силанов в качестве переносчиков цепи реакции диктовался важностью кремнеорганических соединений для практики, в связи с чем применение реакции теломеризации казалось весьма заманчивым.

Соединения кремния, содержащие Si—H-связь, способны присоединяться по двойной и тройной связи непредельных соединений. Реакции этого типа могут осуществляться несколькими разнообразными механизмами. Так, для реакций присоединения силанов к олефинам, инициируемых облучением ультрафиолетовым светом или добавкой перекисей или азосоединений, предложен цепной радикальный механизм [10].

$$(CH_3COO)_2 \rightarrow 2CH_3COO^{\cdot} \rightarrow CH^{\cdot}_3 + CO_2;$$

$$CH^{\cdot}_3 + HSiCl_3 \rightarrow CH_4 + SiCl^{\cdot}_3;$$

$$RCH = CH_2 + SiCl^{\cdot}_3 \rightarrow R\dot{C}HCH_2SiCl_3;$$

$$R\dot{C}HCH_2SiCl_3 + HSiCl_3 \rightarrow RCH_2CH_2SiCl_3 + SiCl_3.$$

Для реакций присоединения, осуществляемых в присутствии оснований, предложен ионный механизм [11, 12].

$$Cl_3SiH + B \rightarrow Cl_3\overline{Si} + BH^+;$$

$$\overset{\delta+}{C}H_2 = \overset{\delta-}{C}HR + Cl_3\overline{Si} \rightarrow Cl_3SiCH_2\overline{C}HR;$$

$$Cl_3SiCH_2\overline{C}HR + BH^+ \rightarrow B + Cl_3SiCH_2CH_2R,$$

где B — органическое основание, R = CN, CH_2 CN.

Для термической реакции присоединения трихлорсилана к олефинам при температуре 160—400° было предположено, что реакция идет через переходное состояние, в котором электроноакцепторный атом кремния связывается с метиленовой группой олефина R — CH = CH_2, а атом хлора — с соседним углеродным атомом, после чего его обмен с подвижным атомом водорода силана дает конечный продукт [13]. Кроме того, описано проведение реакций присоединения силанов к олефинам и ацетилену в присутствии катализаторов – металлов VIII группы, например платины на угле, платинированного асбеста, платиновой черни [14, 15], палладия на различных носителях [16], а также платинохлорводородной кислоты, хлористого ирридия и хлористого рутения [17]. Описано также присоединение трихлорсилана к акрилонитрилу в присутствии никеля Ренея [18], а также тетрапиридинникельхлорида [11], в последнем случае получена смесь двух изомерных продуктов присоединения. Механизм реакций с применением катализаторов не исследовался.

Казалось, что цепная радикальная реакция присоединения, инициируемая свободными радикалами, должна легко превращаться в реакцию теломеризации в условиях, обеспечивающих избыток олефина и достаточную его концентрацию в реакционной смеси. Термическая же реакция присоединения, если она имеет приписанный ей нецепной механизм, не должна при изменении лишь относительной концентрации исходных соединений переходить в реакцию теломеризации. В 1956 г. была опубликована работа, в которой описан пример осуществления реакции теломеризации в этой области. При взаимодействии перфторэтилена с трихлорсиланом, инициируемом ультрафиолетовым облучением, были получены соединения строения $H(—CF_2CF_2)_nSiCl_3$, где n = 1, 2, 3 [19]. При попытке осу-

ществить эту реакцию как термическую был получен перфторциклобутан и небольшие количества кремнеорганических соединений, которые не удалось индивидуализировать. Следует иметь в виду, что перфторэтилен крайне легко полимеризуется и в отличие от олефинов вступает в реакцию теломеризации даже с углеводородами.

Предпринятая нами попытка осуществления реакции теломеризации в автоклавах из нержавеющей стали на примерах метилдихлорсилана, этилдихлорсилана, триэтилсилана с этиленом или пропиленом в присутствии перекиси бензоила, перекиси трет. бутила или азодинитрила бисизомасляной кислоты при температуре 100—140° и давлении 100—300 *атм* не привела к положительному результату*. Нами показано на примере реакций этилена с трихлорсиланом, метилдихлорсиланом, фенилдихлорсиланом и триэтилсиланом и пропилена с метилдихлорсиланом, что в автоклавах из нержавеющей стали при температуре 250—300°, под давлением 100—500 *атм*, без добавления каких-либо инициаторов или катализаторов, имеет место реакция теломеризации по схеме:

$$n\text{-}CH_2 = CH_2 + H - SiX_3 \rightarrow H(-CH_2CH_2)_nSiX_3.$$

Некоторые данные, характеризующие эти реакции, сведены в табл. 1.

Таблица 1

Термическая теломеризация силанов с олефинами

№ по пор.	Олефин	Силан	Температура в °С	Давление в *атм*	Время в часах	Строение полученных продуктов	n*
1	$CH_2{=}CH_2$	$H - SiCl_3$	285	200	2	$H(CH_2CH_2)_nSiCl_3$	1—5
2	$CH_2{=}CH_2$	$H - SiCl_2CH_3$	260—270	560	2	$H(CH_2CH_2)_nSiCl_2CH_3$	1—6
3	$CH_2{=}CH_2$	$H - SiCl_2C_6H_5$	280—300	90	3	$H(CH_2CH_2)_nSiCl_2C_6H_5$	1—3
4	$CH_2{=}CH_2$	$H - Si(C_2H_5)_3$	300—310	200	4	$H(CH_2CH_2)_nSi(C_2H_5)_3$	1—2
5	$CH_3CH{=}CH_2$	$H - SiCl_2CH_3$	260—275	100	3	$H(C_3H_6)_nSiCl_2CH_3$	1—3

* Величина n относится к веществам, выделенным из реакционной смеси в индивидуальном виде.

Указанные в табл. 1 условия реакций не являются оптимальными. Наиболее подробно изучалась теломеризация этилена с метилдихлорсиланом. Было установлено, что при температуре 325—350° конверсия метилдихлорсилана достигает 60—75% уже за время 5—10 *мин*. При проведении реакциии даже при 100 *атм* и молярном отношении этилен : метилдихлорсилан = 2 : 1 при температуре ~285° имеет место образование высших теломеров ($n>3=23\%$ к сумме всех продуктов реакции). Интересно отметить, что реакция между метилдихлорсиланом и этиленом под давлением 50—70 *атм* (в автоклаве) в присутствии небольшого количества платинохлористоводородной кислоты начинается уже при комнатной температуре и идет с разогреванием и большой скоростью. При этом с количественным выходом получен единственный продукт реакции—метилэтилдихлорсилан. Образующейся на стенках автоклава пленки платины достаточно для проведения повторных опытов присоединения без добавления новых порций платины.

* Следует отметить, что все описанные реакции присоединения силанов к олефинам в присутствии перекисей осуществлялись в стеклянной аппаратуре. При проведении реакции присоединения трихлорсилана, например к акрилонитрилу в присутствии оснований в автоклавах, наблюдалось влияние стенок автоклава на порядок присоединения и на выход продуктов реакции [11]. Впоследствии было сообщено о том, что металлы оказывают влияние на реакцию присоединения трихлорсилана к пентену-1 в присутствии перекисей. В частности, железо ведет себя как ингибитор, а олово как промотор этой реакции [17].

Большой интерес представляет изучение механизма термической теломеризации олефинов с силанами. Если эта реакция идет посредством гомолитической диссоциации силанов по связи Si — H, то можно ожидать, что силаны этого типа смогут играть роль инициаторов радикальных процессов при высокой температуре. Изученная реакция термической теломеризации, безусловно, является самым простым и удобным способом получения ранее трудно доступных диалкилдихлорсиланов типа $RSiCl_2(C_nH_{2n+1})$, а также алкилтрихлорсиланов, содержащих высшие алкилы. Исходные алкилдихлорсиланы являются веществами, легко доступными, образующимися в условиях прямого синтеза при взаимодействии галоидных алкилов со сплавами кремния с медью [20].

Химические превращения α,α,α,ω-тетрахлоралканов

Хлорметильная и трихлорметильная группы в α, α, α, ω- тетрахлоралканах, разделенные инертной полиметиленовой цепочкой, ведут себя в химических реакциях независимо. Исключение составляет 1,1,1,3-тетрахлорпропан, в котором совершенно четко сказывается взаимное влияние этих групп [6]. Свойства трихлорметильной группы были ранее крайне мало изучены; даже по вопросу о характере ее влияния в качестве ориентанта имелись противоречивые данные.

Характер трихлорметильной группы в качестве ориентанта. Реакции электрофильного присоединения бромноватистой кислоты, хлора в присутствии серной или уксусной кислоты, двухлористой серы, фенилсульфенилхлорида к 1,1,1-трихлорпропену во всех случаях прошли против правила Марковникова, чем устанавливается электронопритягивающий характер трихлорметильной группы. Эти реакции и способы доказательства строения полученных продуктов присоединения I, II, III, IV, V показаны на схеме 1.

$CCl_3CH=CH_2$ —
- $\xrightarrow{HOBr}$ $CCl_3CHBrCH_2OH$ → $CCl_2=CBrCH_2OH$
- $\xrightarrow[CH_3CO_2H]{Cl_2}$ $CCl_3CHClCH_2OCOCH_3$ → $CCl_3CHClCH_2OH$
- $\xrightarrow[H_2SO_4]{Cl_2}$ $CCl_3CHClCH_2OSO_3H$ ↗ ($CCl_3CHClCH_2OH$)
- $\xrightarrow{SCl_2}$ $CCl_3CH(SCl)CH_2Cl$ ⇄ $[CCl_3CH(S—)CH_2Cl]_2$
- $\xrightarrow{RSCl}$ $CCl_3CH(SR)CH_2Cl$

$CCl_2=CHCH_2Cl$ → $CCl_2=CHCH_2OCOCH_3$ → $CCl_2=CHCH_2OH$ → $CCl_3CHClCH_2OH$

$CCl_2=CHCH_2Cl$ ↙ $[CCl_3CH(S—)CH_2Cl]_2$

Схема 1*

Изучение констант диссоциации кислот $CCl_3(CH_2)_nCO_2H$ и степени основности трихлоралкиламинов $CCl_3(CH_2)_nNH_2$ показало, что константы диссоциации указанных кислот выше соответствующих констант карбоновых и ω-хлоркарбоновых кислот с тем же числом атомов углерода, а степень основности трихлоралкиламинов ниже, чем соответствующих алкиламинов с тем же числом атомов углерода. Быстрое затухание эффекта введения трихлорметильной группы с увеличением числа метиленовых групп в молекуле указывает на индукционный характер влияния CCl_3-группы (табл. 2 и 3).

* Реакции, обозначенные жирными стрелками, были использованы для доказательства строения продуктов присоединения.

Таблица 2

Константы диссоциации водных растворов кислот [6]

Формула кислоты	Константа диссоциации	Температура в °С
$CCl_3(CH_2)_2CO_2H$	$6{,}2\cdot10^{-5}$	20
$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	$1{,}53\cdot10^{-5}$	18
$Cl(CH_2)_2CO_2H$	$3{,}0\cdot10^{-5}$	25
$CF_3(CH_2)_2CO_2H$	$6{,}98\cdot10^{-5}$	25
$CCl_3(CH_2)_3CO_2H$	$3{,}0\cdot10^{-5}$	20
$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	$1{,}51\cdot10^{-5}$	18
$Cl(CH_2)_3CO_2H$	$2{,}04\cdot10^{-5}$	25
$CF_3(CH_2)_3CO_2H$	$3{,}2\cdot10^{-5}$	25

Таблица 3

Константы диссоциации $CCl_3(CH_2)_nNH_2$ в воде при 20°

Формула	Константа диссоциации
$CCl_3CH_2NH_2$	$2{,}0\cdot10^{-9}$
$CCl_3(CH_2)_2NH_2$	$3{,}0\cdot10^{-5}$
$CCl_3(CH_2)_3NH_2$	$6{,}0\cdot10^{-5}$
$CCl_3(CH_2)_4NH_2$	$9{,}0\cdot10^{-5}$
$CH_3CH_2NH_2$	$3{,}4\cdot10^{-4}$ (25°)
$CH_3(CH_2)_2NH_2$	$4{,}7\cdot10^{-4}$ (25°)
$CH_3(CH_2)_3NH_2$	$4{,}1\cdot10^{-4}$ (25°)

1, 1-Трихлор-2-метилпропен присоединяет хлор в присутствии уксусной кислоты и ацетата ртути также против правила Марковникова с образованием 1, 1, 1, 2-тетрахлор-2-метил-3-ацетоксипропана

$$\begin{matrix}CCl_3\\ \quad\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2+Cl_2\xrightarrow[Hg(OCOCH_3)_2]{CH_3CO_2H}\begin{matrix}CCl_3\\ \quad\end{matrix}\!\!>\!CClCH_2OCOCH_3.$$
$$CH_3\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

Этот факт указывает на то, что ориентация, оказываемая CCl_3-группой, более эффективна, чем действие метильной группы.

Реакция γ, γ, γ-трихлоркротоновой кислоты с бензолом в присутствии трехлористого алюминия привела к получению α-фенил-γ, γ-дихлорвинилуксусной кислоты

$$CCl_3CH=CH-CO_2H\xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6}CCl_2=CH-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}CO_2H\rightarrow CH_3CH_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}CO_2H.$$

Этот факт также может быть истолкован как доказательство большей эффективности ориентации, оказываемой CCl_3-группой, чем карбоксильной группой. Всеми этими реакциями, безусловно, устанавливается характер трихлорметильной группы как сильного отрицательного заместителя.

Характерные реакции трихлорметильной группы. Трихлорметильная группа оказалась инертной к действию нуклеофильных реагентов [6]. Это свойство мы широко использовали в синтезе, осуществляя нуклеофильное замещение хлора в хлорметильной группе и сохраняя неизмененной CCl_3-группу. Электрофильные и радикальные реагенты изменяют трихлорметильную группу. Так, концентрированная серная кислота и безводная азотная кислота гидролизуют CCl_3-группу в карбоксильную. Гидролиз CCl_3-группы серной кислотой был ранее известен; найденная нами реакция с азотной кислотой является новым методом перехода от тетрахлоралканов к карбоновым кислотам [21]. Для высших тетрахлоралканов это единственный путь, дающий хорошие выходы. Галогениды металлов, типа катализаторов Фриделя-Крафтса, вызывают дегидрохлорирование тетрахлоралканов с отщеплением хлора от трихлорметильной группы. Нами разработан простой и удобный метод перехода от тетрахлоралканов к трихлоралкенам посредством каталитического дегидрохлорирования под действием $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$ в мягких условиях в отсутствие растворителей [6].

Доступность трихлоралкенов строения $Cl(CH_2)_nCH=CCl_2$ открыла широкие возможности синтеза на их основе. В частности, нами разработан метод превращения соединений, содержащих дихлорвинильную группу

в α-хлоркарбоновые кислоты посредством сопряженного присоединения хлора в среде концентрированной серной кислоты или безводной муравьиной кислоты [22]. Под действием радикальных реагентов, например никеля, а также водорода, в присутствии никеля Ренея, происходит отщепление хлора от CCl_3-группы и димеризация остатка с получением гексахлоралканов строения $[Cl(CH_2)^nCCl_2]_2$, содержащих удвоенное количество атомов углерода по сравнению с исходным тетрахлоралканом [6]. Учитывая перечисленные особенности трихлорметильной группы, нами осуществлен синтез около семисот соединений, исходя из α, α, α, ω-тетрахлоралканов. Систематическое рассмотрение методов, которыми были осуществлены эти синтезы, не может быть произведено в рамках данного доклада. Здесь мы кратко остановимся на некоторых примерах синтеза.

Аминокарбоновые кислоты

ω-Аминокарбоновые кислоты с нечетным числом атомов углерода в молекуле получаются из α,α,α,ω-тетрахлоралканов крайне просто в две стадии по схеме:

$$Cl(CH_2)_nCCl_3 \to Cl(CH_2)_nCO_2H \to NH_2(CH_2)_nCO_2H.$$

Этот путь положен в основу промышленного синтеза ω-аминоэнантовой и ω-аминопеларгоновой кислоты, разработанного нами совместно с ГИАП и осуществлен в опытн м масштабе [3, 23]. ВНИИ искусственного волокна Стрепихеевым, Топчиба.певой и Шейн [23, 24] разработаны методы поликонденсации этих кислот и получены новые полиамидные волокна, названные «энант» и «пеларгон». Как с точки зрения технологии получения этих смол и волокон, так и с точки зрения их свойств новые волокна имеют ряд преимуществ перед другими полиамидными волокнами.

ω-Аминокарбоновые кислоты, содержащие четное число атомов углерода, также получены нами по схеме:

$$Cl(CH_2)_nCCl_3 \to Cl(CH_2)_nCOOH \to CN(CH_2)_nCOOH \to NH_2(CH_2)_{n+1}COOH$$

или по схеме:

$$ClCH_2(CH_2CH_2)_nCH = CCl_2 \to CNCH_2\,(CH_2CH_2)_nCH = CCl_2 \to$$
$$\to NH_2(CH_2CH_2)_{n+1}CH = CCl_2 \to NH_2(CH_2CH_2)_{n+1}CH_2CO_2H.$$

Этими путями были синтезированы ω-аминокарбоновые кислоты, содержащие от 7 до 11 атомов углерода в молекуле. Нами осуществлен также синтез ряда α-аминокислот, в том числе природные аминокислоты, их гомологи и замещенные — пролин, орнитин, лизин, глутаминовая, α-аминоадипиновая, α-аминопимелиновая, α-аминопробковая, фенилаланин и *p*-хлорфенилаланин по общей схеме 2:

$$Cl(CH_2)_nCH_2CCl_3 \xrightarrow{1} Cl(CH_2)_nCH = CCl_2 \xrightarrow{2} X(CH_2)_nCH = CCl_2 \xrightarrow{3}$$
$$\to X(CH_2)_nCHClCO_2H \xrightarrow{4} X(CH_2)_nCH(NH_2)COOH.$$

Схема 2

Первая стадия этого процесса — получение α, α,ω-трихлоралкенов из тетрахлоралканов — осуществляется с почти количественным выходом при каталитическом дегидрохлорировании тетрахлоралканов. Методы получения соединений строения $X(CH_2)_nCH = CCl_2$ из трихлоралкенов, примененные при синтезе вышеперечисленных аминокислот, указаны в табл. 4. В большинстве случаев удавалось найти условия проведения реакций, указанных в табл. 4, с хорошими выходами.

Таблица 4

Методы получения соединений $X(CH_2)_nCH{=}CCl_2$ для дальнейшего синтеза аминокислот

Исходный трихлоралкен	$X(CH_2)_nCH{=}CCl_2$		Строение аминокислот, полученных по схеме 2
	X	метод введения X	
$Cl(CH_2)_3CH{=}CCl_2$	Cl		пирролидин-2-карбоновая кислота (кольцо с NH и COOH)
$Cl(CH_2)_3CH{=}CCl_2$	$C_6H_4(CO)_2N$	Фтальимид калия	$NH_2(CH_2)_3CH(NH_2)CO_2H$
$Cl(CH_2)_3CH{=}CCl_2$	$C_6H_4(CO)_2N{-}CH_2$	Введение CN—, восстановление литийалюминий гидридом, фтальимид калия	$NH_2(CH_2)_4CH(NH_2)CO_2H$
$Cl(CH_2)_3CH{=}CCl_2$	COOH	Введение CN—, гидролиз	$HOOC(CH_2)_3CH(NH_2)CO_2H$
$Cl(CH_2)_3CH{=}CCl_2$	CH_2COOH	Малоновый синтез	$HOOC(CH_2)_4CH(NH_2)CO_2H$
$Cl(CH_2)_5CH{=}CCl_2$	COOH	Введение CN—, гидролиз	$HOOC(CH_2)_5CH(NH_2)CO_2H$
$ClCH_2CH{=}CCl_2$	CH_2COOH	Малоновый синтез	$HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)CO_2H$
$ClCH_2CH{=}CCl_2$	C_6H_5	Конденсация с бензолом по Фриделю—Крафтсу	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO_2H$
$ClCH_2CH{=}CCl_2$	ClC_6H_4	Конденсация с хлорбензолом	$ClC_6H_4CH_2CH(NH_2)CO_2H$

Превращение дихлорвинильных соединений в соответствующие α-хлоркарбоновые кислоты (стадия 3, схема 2) стало возможным благодаря разработанному нами ранее методу сопряженного присоединения к дихлорвинильной группе хлора в среде концентрированной серной кислоты. Мягкие условия проведения этого процесса обеспечивают его широкую применимость к дихлорвинильным соединениям, содержащим разнообразные заместители, например COOH, CCl_3, NH_2, C_6H_4Cl и другие группы. Однако в случае проведения этой реакции с 1,1-дихлор-3-фенилпропеном-1 вместо α-хлор-β-фенилпропионовой кислоты образуются более высокохлорированные соединения. α-Хлор-β-фенилпропионовую кислоту удалось получить с высоким выходом при проведении реакции присоединения хлора к фенилдихлорпропену в среде безводной муравьиной кислоты. Аммонолиз полученных хлоркислот (стадия 4, схема 2) приводит к получению соответствующих α-аминокислот.

Предложенный путь синтеза α-аминокислот имеет преимущества доступности исходных соединений, простоты получения многих из перечисленных промежуточных веществ (в частности, трихлоралкенов), легкости перехода от синтеза одной аминокислоты к синтезу другой с использованием часто тех же исходных и промежуточных веществ; метод обеспечивает получение аминокислот, свободных от примесей других аминокислот.

Указанными примерами далеко не исчерпываются возможности синтеза, ω- и α-аминокислот. Достаточно напомнить, например, что кроме α, α, α, ω-тетрахлоралканов нормального строения для этих синтезов могут быть использованы многие другие соединения, содержащие трихлорметильную группу, например вещества, получаемые присоединением к олефинам четыреххлористого углерода, бромтрихлорметана, хлороформа, а также теломеризацией разнообразных олефинов с четыреххлористым углеродом.

Серусодержащие соединения

ω-Замещенные серусодержащие соединения получены обменом хлора в хлорметильной группе тетрахлоралканов на функциональную группу, содержащую серу [25]. α-Замещенные соединения этого типа получены присоединением хлористой или полухлористой серы по двойной связи дихлорвинильных соединений в нейтральной или кислой среде. Синтез δ, δ′-тиодивалериановой кислоты осуществлен в опытном масштабе. Эфиры тиодивалериановой кислоты, по данным НИИпластмасс (Мошкин), являются хорошими пластификаторами полихлорвинила и могут заменить эфиры кислот, получаемых из пищевого сырья. Недавно, в совместной работе ИНЭОС и ВНИИВ (Коршак, Челнокова, Шейн), на основе соли тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина получено новое полиамидное волокно, содержащее серу; строение элементарного звена этого высокомолекулярного соединения можно выразить формулой $[-NH-CO(CH_2)_4S(CH_2)_4-CONH(CH_2)_6-]$. По прочности и удлинению первые образцы этого своеобразного волокна приближаются к волокну капрон.

Дикарбоновые кислоты

Исходя из α,α,α,ω-тетрахлоралканов, разнообразные дикарбоновые кислоты могут быть получены многими путями: в частности, получены ω,ω′-дикарбоновые кислоты нормального строения с числом атомов углерода 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14; ω, ω′-дикарбоновые кислоты, содержащие в α-положении аминогруппу с числом атомов углерода 5, 6, 7, 8; дикарбоновые кислоты, содержащие ароматическое кольцо типа p-$HOOC(CH_2)_nC_6H_4(CH_2)_n \cdot COOH$; дикарбоновые кислоты типа $A\,[(CH_2)_n\,CO_2H]_2$, где A=S, SO, SO_2, S — S, NH, NR.

Дикарбоновые кислоты нормального строения с четным числом атомов углерода получены из α, α, α,ω-тетрахлоралканов после введения нитрильной группы и последующего гидролиза обеих концевых групп — нитрильной и трихлорметильной; в некоторых случаях возможен и обратный порядок этих стадий, сначала гидролиз трихлорметильной группы, а затем введение и гидролиз нитрильной группы.

Для синтеза дикарбоновых кислот, содержащих нечетное число атомов углерода в молекуле, тетрахлоралканы омыляют до ω-оксикарбоновых кислот, которые при окислении, например азотной кислотой, переходят в дикарбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов, что и соответствующие исходные тетрахлоралканы. Дикарбоновые кислоты, содержащие ароматическое кольцо, получены конденсацией бензола с ω-хлоркарбоновыми кислотами по Фриделю — Крафтсу. Совместно с ВНИИ душистых веществ нами налаживается опытное производство ω-оксипеларгоновой, азелаиновой и других высших оксикислот. В процессе этого исследования в лаборатории были выполнены многие интересные работы, посвященные общим вопросам органической химии. В частности, Захаркиным была изучена аллильная аниотропная перегруппировка в системах

$$CCl_3-C=C;\ CCl_2=C-CX;\ CHCl=C-CX;\ HCCl=CCl-CX;\ CCl_2=CCl-CX$$

и аллильная прототропная перегруппировка [6] в системах

$$CCl_2=C\,CHCO_2R;\ CCl_2=C-CHCN;$$

изучены химические свойства, характеризующие такие группы, как CCl_3, CCl_3CHCl, $CCl_3C=C$, $CCl_2=CH$, $CCl_2=CH-CX$ [6] и др. Здесь будет кратко освещена лишь работа, посвященная гомолитической изомеризации в ряду полигалоидпропенов.

Гомолитическая перегруппировка в ряду полигалоидпропенов

Изучение перегруппировок в органических радикалах в растворах является новой областью исследования. Ни в одной из известных монографий по химии свободных радикалов этот вопрос еще не нашел отражения. В текущей литературе имеется лишь один краткий обзор на японском языке [26]. Самая возможность такой изомеризации для алкильных радикалов в растворе еще недавно оспаривалась [27]. В 1951 г. в нашей лаборатории [6] было показано, что при присоединении бромистого водорода или бромтрихлорметана к 1,1,1-трихлорпропену при нагревании в присутствии перекиси бензоила имеет место перегруппировка в промежуточно образующихся радикалах типа (I) в радикалы (II).

$$\underset{(I)}{CCl_3\dot{C}H - CH_2X} \rightarrow \underset{(II)}{\dot{C}Cl_2CHClCH_2X},$$

где X = CCl_3, Br, Cl. В самое последнее время нами получены новые данные в этой области [28]. Оказалось, что и присоединение брома к 1,1,1-трихлорпропену в случае, когда реакция проводится в неполярных средах, в присутствии перекиси бензоила при нагревании или при освещении реакционной смеси, также имеет место перегруппировка, приводящая к получению 1,1,2-трихлор-1,3-дибромпропана наряду с нормальным продуктом присоединения 1,1,1-трихлор-2,3-дибромпропаном. Это представляет принципиальный интерес, так как реакция с бромом часто применяется в целях доказательства строения, идентификации и отделения непредельных соединений.

Указанная перегруппировка радикалов, очевидно, связана с большей устойчивостью радикалов типа (II) по сравнению с радикалами типа (I). Было интересно выяснить, как поведет себя в аналогичных условиях более устойчивый третичный радикал строения $CCl_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\dot{C}} - CH_2X$. С этой целью было изучено присоединение бромистого водорода к 1,1,1-трихлор-2-метилпропену в присутствии перекиси бензоила при нагревании. Реакция привела к получению соединений (III), (IV) и (V)

$$CCl_3C(CH_3) = CH_2 + HBr \xrightarrow{Bz_2O_2} \begin{cases} \rightarrow CHCl_2 - CCl(CH_3)CH_2Br & (III) \\ \rightarrow CCl_2 = C(CH_3)CH_2Br & (IV) \\ \rightarrow CHCl_2 - CCl(CH_3)CH_2Cl & (V) \end{cases}$$

Образование этих соединений может быть объяснено схемой, включающей на стадиях г) и ж) перегруппировку

а) $(C_6H_5COO) \rightarrow R^{\cdot}$;

б) $HBr - R^{\cdot} \rightarrow RH + Br$;

в) $CCl_3C(CH_3) = CH_2 + Br \rightarrow CCl_3\dot{C}(CH_3)CH_2Br$;

г) $CCl_3\dot{C}(CH_3)CH_2Br \xrightarrow{\text{перегруппировка}} \dot{C}Cl_2C(CH_3)ClCH_2Br$;

д) $\dot{C}Cl_2C(CH_3)ClCH_2Br + HBr \rightarrow HCCl_2C(CH_3)ClCH_2Br + Br$;

е) $\xrightarrow{+\ CCl_3C(CH_3) = CH_2} CCl_2 = C(CH_3)CH_2Br + CCl_3\dot{C}(CH_3)CH_2Cl$;

ж) $CCl_3\dot{C}(CH_3)CH_2Cl \xrightarrow{\text{перегруппировка}} \dot{C}Cl_2C(CH_3)ClCH_2Cl$;

з) $\dot{C}Cl_2C(CH_3)ClCH_2Cl + HBr \rightarrow HCCl_2C(CH_3)ClCH_2Cl + Br$.

Все эти перегруппировки имели место в процессе реакций присоединения. Большой интерес представляет изучение реакций гомолитической перегруппировки данного вещества в соединение изомерное. Лишь в немногих

случаях среди описанных в литературе изомеризаций можно подозревать, что перегруппировка имеет гомолитический характер. Сюда относится, например, высказанное [29] Хьюзом предположение о гомолитическом характере таутомерного превращения аллилбромидов, катализируемого кислородом и бромистым водородом, которое, однако, не нашло пока экспериментального подтверждения. Следует также отметить, что гомолитическая перегруппировка аллилбромидов, приводя к тем же продуктам, что и анионотропная (гетеролитическая) перегруппировка, представляет дополнительные трудности для исследования.

Нами установлено, что 1,1,1-трихлор-2-бромпропен при стоянии, после некоторого индукционного периода, изомеризуется в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен-1:

$$CCl_3CBr=CH_2 \rightarrow CCl_2=CClCH_2Br.$$

Трудно подобрать аналогию к наблюденной изомеризации, в результате которой призошло перемещение атомов хлора и брома соответственно к соседним атомам углерода и перемещение двойной связи. Следующие данные говорят о гомолитическом характере этой изомеризации. Реакция имеет индукционный период (1—2 дня), но при освещении ультрафиолетовым светом начинается немедленно и проходит быстро. Прибавление диметиланилина или гидрохинона ингибирует реакцию. Добавление азодинитрила бис-изомасляной кислоты к 1,1,1-трихлор-2-бромпропену при слабом нагревании ускоряет изомеризацию по сравнению с чистым образцом, находящимся в тех же условиях. Существенно еще и то, что гетеролитическая изомеризация 1,1,1-трихлор-2-бромпропена под действием как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов течет как аллильная перегруппировка:

$$CCl_3CBr=CH_2 - \begin{cases} \xrightarrow{SbCl_5} CCl_2=CBr-CH_2Cl \\ \xrightarrow[(C_2H_5)_2NH]{} CCl_2=CBrCH_2N(C_2H_5)_2\,. \end{cases}$$

Так, при действии пятихлористой сурьмы 1,1,1-трихлор-2-бромпропен перегруппировывается в свой аллильный изомер 1,1,3-трихлор-2-бромпропен-1.

При взаимодействии 1,1,1-трихлор-2-бромпропена и диэтиламина при нагревании образуется диэтиламинопроизводное аллильного изомера 1,1-дихлор-2-бром-3-диэтиламинопропан. Мы предполагаем, что наблюдаемая гомолитическая изомеризация 1,1,1-трихлор-2-бромпропена в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен-1 протекает по следующей схеме:

а) $C_3H_2Cl_3Br \rightarrow \dot{B}r + C_3H_2\dot{C}l_3;$

б) $CCl_3CBr=CH_2 + \dot{B}r \rightarrow CCl_3\dot{C}BrCH_2Br;$

в) $CCl_3\dot{C}Br-CH_2Br \xrightarrow{\text{перегруппировка}} \dot{C}Cl_2CClBrCH_2Br;$

г) $\dot{C}Cl_2CClBrCH_2Br + CCl_3-CBr=CH_2 \rightarrow CCl_2=CClCH_2Br + CCl_3\dot{C}BrCH_2Br.$

Изученная нами гомолитическая изомеризация в ряду полигалоидпропенов типа $CCl_3-CBr=CH_2$ представляет большой интерес для исследования, так как изомеризация проходит в мягких условиях, при комнатной температуре, с количественным выходом изомерного соединения. Строение продуктов гомолитической изомеризации не совпадает со строением продуктов гетеролитической, аллильной перегруппировки. Эта работа открывает новые возможности исследования, от которого можно ожидать углубления наших знаний в области свойств радикалов в растворе, а также новых возможностей синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенное исследование показало большую перспективность использования реакции теломеризации для органического синтеза.

2. На примере теломеризации олефинов с силанами показана применимость реакции теломеризации для синтеза элементоорганических соединений.

3. Исследование гетеро- и гомолитических реакций $\alpha,\alpha,\alpha,\omega$-тетрахлоралканов позволило разработать пути синтеза разнообразных би- и полифункциональных соединений.

4. Открыта гомолитическая изомеризация (не аллильного типа) в ряду полигалоидпропенов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9. IX. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Joyce, W. F. Hanford, J. Harmon, J. Am. Chem. Soc. 70, 2529 (1948).
2. R. M. Joyce, W. F. Hanford, J. Am. Chem. Soc. 72, 2213 (1950).
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Е. И. Васильева, Р. Г. Петрова, Ш. А. Карапетян, Г. Б. Овакимян, А. А. Беэр и М. А. Беспрозванный, Химическая переработка нефтяных углеводородов, изд. АН СССР, М., 1956, стр. 303.
4. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Ш. А. Карапетян, ДАН, 109, 791 (1956).
5. Ш. А. Карапетян и Л. А. Пичугин, ДАН 114, 549 (1957).
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. хим. 25, 665 (1956).
7. Г. Б. Овакимян, М. А. Беспрозванный, А. А. Беэр, Хим. наука и пром. 2, 13 (1957).
8. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Е. Ц. Чуковская, ДАН 112, 271 (1957).
9. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Е. Ц. Чуковская, ДАН 113, 120 (1957).
10. L. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 69, 188 (1947).
11. S. Nozakura, S. Konotsune, Bull. Chem. Soc. Japan. 29, 332, 326 (1956).
12. S. Nozakura, Bull. Chem. Soc. Japan 29, 785 (1956).
13. A. J. Barry, L. De Pree, J. W. Gilkey, D. E. Hook, J. Am. Chem Soc. 69, 2916 (1947).
14. G. H. Wagner, C. O. Strother, Ам. пат. 2632013 (1953).
15. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Х. М. Миначев и А. Д. Петров, ДАН 106, 76 (1956).
16. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1150; ДАН 109, 113 (1956).
17. J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Am. Chem. Soc. 79, 974 (1957).
18. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. М. Вдовин и С. И. Садых-Заде Изв. АН СССР, ОХН 1956 256.
19 R. N. Haszeldine, R. J. Marklow, J. Chem. Soc. 1956, 962.
20. К. А. Андрианов и Д. А. Кочкин, Авторское свид. № 9517 (1949), Бюлл. изобр., № 4, 16 (1948).
21. Р. Х. Фрейдлина и Е. И. Васильева, ДАН 100, 85 (1955).
22. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. Н. Кост, ДАН, 103, 1029 (1955).
23. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Е. И. Васильева, Г. Б. Овакимян, А. А. Беэр, Р. Г. Петрова, Ш. А. Карапетян, В. М. Топчибашева, Т. И. Шейн и М. А. Беспрозванный, Chem. Techn., № 3, 139 (1957).
24. А. А. Стрепихеев, В. Н. Топчибашева и Т. И. Шейн, Текст. пром. 1955, 33.
25. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 253.
26. Окавара, Chemistry (Kyoto) 10, 39 (1955).
27. M. I. S. Dewar, The Electronic Theory of Org. Chem., Oxford, 1950, 263.
28. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. Н Кост, ДАН 113, 828 (1957).
29 E. D. Hughes, Quart. rev. 1951, 259.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

Л. И. ЗАХАРКИН и В. В. КОРНЕВА

АЛЛИЛЬНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ 1,1-ДИХЛОР-3-ФЕНИЛПРОПЕНА-1 И БЛИЗКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аллильная прототропная перегруппировка в дихлорпропеновой системе $>CH=\overset{|}{C}=CCl_2 \rightarrow >C=\overset{|}{C}-CHCl_2$ известна лишь на примере γ, γ-дихлорвинилуксусной кислоты и ряда ее производных [1, 2]. В настоящей работе нами была исследована возможность подобной перегруппировки в случае 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 и некоторых близких к нему соединений. При действии алкоголята натрия в спиртовом растворе на 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1 (I) протекает энергичная реакция и образуются два соединения: диэтилацеталь коричного альдегида и диэтилкеталь фенилвинилкетона:

$$\underset{(I)}{C_6H_5CH_2CH=CCl_2} + 2C_2H_5ONa \rightarrow C_6H_5CH=CH-CH(OC_2H_5)_2 + C_6H_5C(OC_2H_5)_2CH=CH_2.$$

Последнее соединение получается в меньшем количестве, чем первое.

Аналогично протекает реакция с н. бутилатом натрия. Течение реакции можно представить следующим образом: первоначально происходит аллильная прототропная перегруппировка с образованием 1,1-дихлорфенилпропена-2:

$$C_6H_5CH_2CH=CCl_2 \xrightarrow{C_2H_5O^-} C_6H_5CH=CH-CHCl_2.$$

1,1-Дихлор-3-фенилпропен-2 далее реагирует с этилатом натрия по двум направлениям: первое — без аллильной изомеризации с образованием диэтилацеталя коричного альдегида, второе — с аллильной изомеризацией по механизму «переноса реакционного центра» [3] с образованием 1-хлор-3-этокси-3-фенилпропена-1. Это последнее соединение в свою очередь претерпевает аллильную прототропную перегруппировку и превращается в 1-хлор-3-этокси-3-фенилпропен-2, который с этилатом натрия дает с аллильной изомеризацией диэтилкеталь фенилвинилкетона:

$$\underset{(II)}{C_6H_5CH=CH-CHCl_2} \xrightarrow{2C_2H_5ONa} \begin{cases} \nearrow C_6H_5CH=CH-CH(OC_2H_5)_2. \\ \searrow \left[C_6H_5\underset{OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH=CHCl\right] \rightarrow \left[C_6H_5\underset{OC_2H_5}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2Cl\right] \rightarrow \end{cases}$$

$$\rightarrow C_6H_5C(OC_2H_5)_2CH=CH_2.$$

Реакция 1,1-дихлор-3-фенилпропена-2 (II) с метилатом и этилатом натрия была ранее изучена Штраусом и Берковым [4], которые при действии одного моля алкоголята натрия получили только 1-хлор-3-этокси-3-фенилпропен-2; образование диэтилацеталя коричного альдегида они при этом не наблюдали. 1-Хлор-3-этокси-3-фенилпропен-2 далее при действии двух молей этилата натрия Штраус и Берков превратили в диэтилкеталь фенил-

винилкетона. Нами была проведена реакция 1,1-дихлор-3-фенилпропена-2 с двумя молями этилата натрия в растворе абсолютного этилового спирта и было найдено, что при этом, в отличие от данных Штрауса и Беркова, образуется смесь диэтилацеталя коричного альдегида и диэтилкеталя фенилвинилкетона в приблизительно одинаковых количествах. Остается неясным, в чем причина отличного течения реакции 1,1-дихлор-3-фенилпропена-2 (II) с алкоголятом натрия, изученной Штраусом и Берковым, от подобной реакции, проведенной нами, и от реакции 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 (I) с алкоголятом натрия, если эта последняя протекает также через 1,1-дихлор-3-фенилпропен-2 (II). В случае реакции 1,1-дихлорпропена-2 с этилатом натрия было показано [5], что при этом в одинаковой степени протекает замещение как с изомеризацией, так и без изомеризации:

$$CH_2 = CH - CHCl_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} C_2H_5OCH_2CH = CHCl + CH_2 = CH - CH(OC_2H_5)_2.$$

Казалось бы поэтому, что в случае 1,1-дихлор-3-фенилпропена-2, у которого двойная связь сопряжена с фенильным кольцом, подобный ход реакции еще более вероятен. На основании этого нам кажется, что предложенное нами течение реакции 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 с алкоголятом натрия является наиболее вероятным. Строение диэтилацеталя коричного альдегида доказывалось гидрированием его в растворе этилового спирта над $Pd/BaSO_4$ в диэтилацеталь β-фенилпропионового альдегида, который идентифицирован в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Подобным образом доказывалось строение диэтилкеталя фенилвинилкетона. Реакция 1,1-дихлор-2-метил-3-фенилпропена-1 с бутилатом натрия в растворе н. бутилового спирта протекает с образованием дибутилацеталя α-метилкоричного альдегида.

При действии бутилата натрия на 1,1-дихлор-3,3-дифенилпропен-1 образуется смесь двух соединений: 1-хлор-3-бутокси-3,3-дифенилпропена-1 и дибутилацеталя β-фенилкоричного альдегида, которые при нагревании в растворе уксусной кислоты в присутствии соляной кислоты гладко превращаются в β-фенилкоричный альдегид:

$$(C_6H_5)_2CH - CH = CCl_2 \xrightarrow{n\text{-}C_4H_9ONa} (C_6H_5)_2C = CH - CH(OC_4H_9)_2 +$$

$$+ (C_6H_5)_2\underset{\displaystyle OC_4H_9}{\underset{|}{C}} - CH = CHCl \xrightarrow{H^+} (C_6H_5)_2C = CH - CHO.$$

Аналогично протекает реакция с 1,1-дихлор-3-фенилбутеном-1. При взаимодействии 1,1-дихлор-3-этокси-3-фенилпропена-1 с этилатом натрия получается только $C_6H_5C(OC_2H_5)_2C \equiv CH$, образование которого можно представить следующим образом:

$$C_6H_5CH(OC_2H_5) - CH = CCl_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} [C_6H_5C(OC_2H_5) = CH - CHCl_2] \rightarrow$$

$$\rightarrow [C_6H_5C(OC_2H_5)_2CH{=}CHCl] \rightarrow C_6H_5C(OC_2H_5)_2C \equiv CH.$$

Это же соединение образуется при действии этилата натрия на 1,1,1-трихлор-3-фенилпропен-2:

$$C_6H_5CH = CH - CCl_3 \xrightarrow{C_2H_5ONa} C_6H_5C(OC_2H_5)_2C \equiv CH.$$

Со спиртовым раствором $AgNO_3$ оно образует серебряную соль, при гидрировании дает диэтилкеталь пропиофенона. Интересным моментом в реакции 1,1-дихлор-3-этокси-3-фенилпропена-1 является реагирование промежуточно образующегося в результате аллильной прототропной перегруп-

пировки 1,1-дихлор-3-этокси-3-фенилпропена-2 с этилатом натрия только по механизму «переноса реакционного центра». В кислой среде, как было показано ранее [6], 1,1-дихлор-3-этокси-3-фенилпропен-1 претерпевает аллильную анионотропную перегруппировку и превращается в коричную кислоту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие этилата натрия на 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1. К нагретому раствору 11,2 *г* натрия в 140 *мл* абсолютного этилового спирта постепенно прибавлено 30 *г* 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1. При этом происходило кипение смеси. После окончания прибавления реакционная масса нагрета 2 *ч* на водяной бане, спирт отогнан в вакууме. К остатку добавлена вода для растворения солей. Выделившееся масло проэкстрагировано бензолом и высушено над поташом. При перегонке в вакууме получено 11,4 *г* фракции I с т. кип. 76—84° (2 *мм*) и 15,1 *г* фракции II с т. кип. 100—108° (2 *мм*). При повторной разгонке фракции I получен диэтилкеталь фенилвинилкетона с т. кип. 77—78° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 0,9744

Найдено %: C 75,79; 75,62; H 8,47; 8,53
$C_{13}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 75,72; H 8,73

При повторной разгонке фракции II выделен диэтилацеталь коричного альдегида с т. кип. 105—106° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5140; d_4^{20} 0,9804. Литературные данные: т. кип. 140—142° (12 *мм*) d_4^{15} 0,981 [7]. При действии 2,4-динитрофенилгидразина (2,4-ДФГ) ацеталь дает 2,4-динитрофенилгидразон коричного альдегида с т. пл. 250° (из ледяной CH_3COOH). Полученный ацеталь не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с известным образцом. При гидрировании 2 *г* диэтилацеталя коричного альдегида в спиртовом растворе над 0,1 *г* 5%-ного $Pd/BaSO_4$ получен диэтилацеталь β-фенилпропионового альдегида, который при обработке 2,4-ДФГ дал 2,4-динитрофенилгидразон β-фенилпропионового альдегида с т. пл. 158—159° (из ледяной CH_3COOH). Не дает депрессии температура плавления смешанной пробы с известным образцом. Литературные данные: т. пл. 158° [8]. 2,3 *г* диэтилкеталя фенилвинилкетона в спиртовом растворе гидрировались над 0,1 *г* 5%-ного $Pd/BaSO_4$. После удаления катализатора часть спиртового раствора обработана 2,4-ДФГ. Получен 2,4-динитрофенилгидразон пропиофенона с т. пл. 189—190° (из ледяной CH_3COOH). Вещество не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с известным образцом. Литературные данные: т. пл. 190° [9].

Действие бутилата натрия на 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1. К нагретому раствору 6 *г* натрия в 130 *мл* н. бутилового спирта постепенно прибавлено 20 *г* 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1. Реакция проходила энергично с кипением бутилового спирта. Смесь затем нагревалась в течение часа. После охлаждения добавлена вода, бутанольный слой отделен и высушен над поташом. При перегонке в вакууме получено 8,5 *г* дибутилкеталя фенилвинилкетона с т. кип. 110—112° (2 *мм*); n_4^{20} 1,4925; d_D^{20} 0,9420

Найдено %: C 77,80; 77,98; H 9,74; 9,82
$C_{17}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 77,86; H 9,92

и 13,5 *г* дибутилацеталя коричного альдегида с т. кип. 138—140° (2 *мм*); n_D^{20} 1, 5040; d_4^{20} 0,9454

Найдено %: C 77,88; 77,87; H 9,71; 9,82
$C_{17}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 77,86; H 9,92

1,1-Дихлор-2-метил-3-фенилпропен-1. К раствору 30 *г* 1,1,3-трихлор-2-метилпропена в 80 *мл* бензола постепенно прибавлено 1,5 *г* безводного хлористого алюминия. Происходило сильное выделение хлористого водорода и заметное разогревание смеси. После прекращения выделения хлори-

стого водорода реакционная масса разложена водой. Бензольный раствор высушен над хлористым кальцием. При перегонке в вакууме получено 22,1 *г* 1,1-дихлор-2-метил-3-фенилпропена-1 с т. кип. 75—76° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5421.

Найдено %: C 59,88; 59,92; H 4,93; 4,82
$C_{10}H_{10}Cl_2$. Вычислнно %: C 59,70; H 4,97

Действие бутилата натрия на 1,1-дихлор-2-метил-3-фенилпропена-1 19,5 *г* 1,1-дихлор-2-метил-3-фенилпропена-1 и раствор 5,5 *г* натрия в 110 *мл* бутилового спирта нагревался с обратным холодильником в течение 4 *ч*. После обычной обработки получено 7,2 *г* фракции с т. кип. 95—140° (2 *мм*), которая при действии 2,4-ДФГ дает 2,4-динитрофенилгидразон α-метилкоричного альдегида с т. пл. 208—209° (из ледяной CH_3COOH) и 10,1 *г* дибутилацеталя α-метилкоричного альдегида с т. кип. 145—146° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 0,9425

Найдено %: C 78,21; 77,87; H 10,05; 10,04
$C_{18}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 78,25; H 10,14

Дибутилацеталь дает семикарбазон с т. пл. 207—208° (из водного спирта). Литературные данные: т. пл. 207—208° [10]. При действии 2,4-ДФГ дает 2,4-динитрофенилгидразон α-метилкоричного альдегида с т. пл. 208—209° (из ледяной CH_3COOH).

Найдено %: N 17,32; 17,40
$C_{16}H_{14}N_4O_4$. Вычислено %: N 17,17

Действие бутилата натрия на 1,1-дихлор-3,3-дифенилпропен-1. При нагревании 14 *г* 1,1-дихлор-3,3-дифенилпропена-1 с раствором 3 *г* натрия в 60 *мл* бутилового спирта после обычной обработки получена смесь 1-хлор-3-бутокси-3,3-дифенилпропена-1 и дибутилацеталя β-фенилкоричного альдегида, который выделен в индивидуальном виде с т. кип. 178—179° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5415; d_4^{20} 0,9984

Найдено %: C 82,03; 82,08; H 8,75; 9,01
$C_{23}H_{30}O_2$. Вычислено %: C 81,65; H 8,87

При действии 2,4-ДФГ образует 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 196—197° (из ледяной CH_3COOH).

При нагревании указанной смеси в растворе уксусной кислоты в присутствии небольшого количества соляной кислоты на водяной бане в течение часа получено 8,1 *г* (73% от теорет.) β-фенилкоричного альдегида. Альдегид дает 2,4 -динитрофенилгидразон с т. пл. 196—197°. Литературные данные: т. пл. 196—197° [2].

Аналогичным образом при нагревании 4,8 *г* 1,1-дихлор-3-фенилбутена-1 [12] с раствором 1,1 *г* натрия в 30 *мл* бутилового спирта получена смесь продуктов реакции, которая при обработке 2,4-ДФГ в кислой среде дала 2,4-динитрофенилгидразон β-метилкоричного альдегида с т. пл. 209—210° (из ледяной CH_3COOH). Литературные данные: т. пл. 211° [12].

Действие этилата натрия на 1,1-дихлор-3-этокси-3-фенилпропен-1. 15 *г* 1,1-дихлор-3-этокси-3-фенилпропена-1 и раствор 4,5 *г* натрия в 70 *мл* абсолютного этилового спирта нагреты на водяной бане в течение 4 *ч*. Смесь вылита в воду, выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. Эфирный раствор высушен над поташом. При перегонке в вакууме получено 10,7 *г* диэтилкеталя фенилэтинилкетона с т. кип. 80—81° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5072; d_4^{20} 1,0085.

Найдено %: C 76,25; 76,48; H 7,77; 7,52
$C_{13}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 76,47; H 7,84

При действии спиртового раствора $AgNO_3$ образует Ag-соль, при обработке 2,4-ДФГ дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 114,5—115° (из ледяной CH_3COOH).

Найдено %: N 18,36; 18,43
$C_{15}H_{10}N_4O_4$. Вычислено %: N 18,06

При гидрировании в спиртовом растворе над 5%-ным $Pd/BaSO_4$ и последующем действии 2,4-ДФГ получен 2,4-динитрофенилгидразон пропиофенона с т. пл. 189—190°. Вещество не дает депрессии температуры плавления смешанной пробы с известным образцом.

Действие этилата натрия на 1,1,1-трихлор-3-фенилпропен-2. 8 *г* 1,1,1-трихлор-3-фенилпропена-2 постепенно прибавлены к раствору 3,5 *г* натрия в 40 *мл* абсолютного спирта. Наблюдалось разогревание смеси. После нагревания на водяной бане в течение 4 *ч* реакционная масса обработана, как в предыдущем опыте. Получено 4,7 *г* диэтилкеталя фенилэтинилкетона (n_D^{20} 1,5070); образует Ag-соль и дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 114—115°, идентичный полученному в предыдущем опыте.

ВЫВОДЫ

1. При действии алкоголята натрия на 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1 происходит аллильная прототропная перегруппировка в 1,1-дихлор-3-фенилпропен-2, который при дальнейшей реакции с алкоголятом натрия образует диэтилацеталь коричного альдегида и диэтилкеталь фенилвинилкетона.
2. При действии алкоголята натрия на 1,1-дихлор-3-этокси-3-фенилпропен-1 получен диэтилкеталь фенилэтинилкетона.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
6.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 604.
2. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 314.
3. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, 132, 5 (1950).
4. F. Straus, A. Berkow, Ann. 401, 121 1913.
5. P. de la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc. 1952, 3628.
6. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Р. Х. Фрейдлина, ДАН 99, 781 (1954).
7. L. Cleisen, Ber. 31, 1016 (1898).
8. Англ. пат. 673723; C. A. 47, 4359 (1952).
9. J. Meisenheimer, Ann. 446, 82 (1926).
10. K. Auwers, Ber. 45, 2777 (1912).
11. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин и А. Б. Белявский, ЖОХ 26, 1070 (1956).
12. M. Julia, Ann. (12) 5, 595 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

И. А. АРБУЗОВА и Л. И. МЕДВЕДЕВА

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Настоящая работа посвящена изучению процессов полимеризации хлорзамещенных фениловых эфиров метакриловой кислоты. Несмотря на большое количество работ, описывающих синтез различных эфиров акриловой и метакриловой кислот, в литературе все еще уделяется мало внимания вопросу изучения их полимеризации. Большое количество работ опубликовано лишь по изучению механизма и кинетики полимеризации метилметакрилата [1—5].

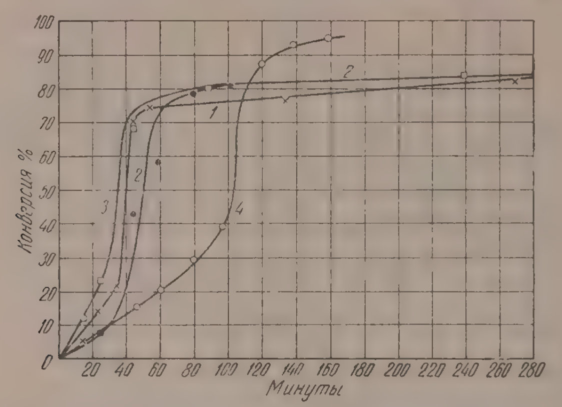
Согласно литературным данным, характер зависимости скорости полимеризации от глубины превращения метилметакрилата отличен от большинства других виниловых мономеров, исследование кинетики его полимеризации указывает на наличие фазы самоускорения, проявляющейся после прохождения реакции до глубины 20—30%, и объясняется снижением константы скорости обрыва цепи вследствие увеличения вязкости среды [5]. Фаза самоускорения наблюдалась также и у других эфиров и метакриловой кислоты [6]. Для объяснения отличия в поведении при полимеризации различных виниловых соединений Шанторовичем и Медведевым было высказано предположение о том, что кинетика полимеризации при большой глубине превращения определяется строением образующегося полимера [7].

При протекании полимеризации с развитием реакций кинетических разветвлений происходит уменьшение константы скорости обрыва цепей. Если разветвлений не образуется, константа скорости обрыва остается постоянной, не зависимой от глубины превращения, и скорость реакции, определяемая в этом случае только концентрацией мономера в системе, непрерывно уменьшается. По мнению авторов, образование разветвлений происходит при полимеризации соединений, содержащих сопряженную группировку C=C—C=O, и связано с раскрытием двойной связи C=O. Между тем увеличение скорости полимеризации, так называемый «гель-эффект», в меньшей степени наблюдается также и для виниловых соединений, не содержащих C = C — C = O-группировки: для винилацетата [8, 9] (причем имело место снижение гель-эффекта при работе с более короткими полимерными радикалами), стирола [9], хлорвинила [10]. Дальнейшее изучение процессов полимеризации как соединений, содержащих C=C—C=O-группировку, так и не содержащих позволит накопить экспериментальный материал для решения вопроса об особенностях кинетики полимеризации различных виниловых соединений.

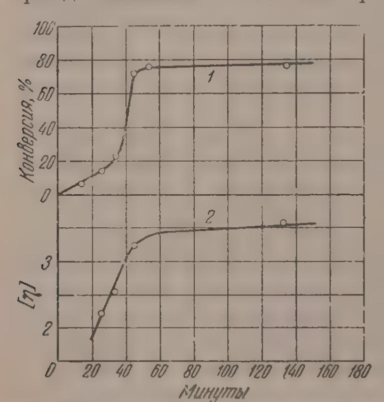
Нами был изучен процесс полимеризации парахлор-, 2,4-дихлор- и 2,4,6-трихлорфениловых эфиров метакриловой кислоты. Кинетическая картина полимеризации хлорзамещенных фениловых эфиров имеет общий характер с полимеризацией метилметакрилата. Во время течения полимеризации наблюдается линейный период реакции с последующим внезапным ускорением, сопровождающимся увеличением молекулярного веса образующегося полимера. Полимеризация хлорфениловых эфиров метакриловой кислоты проводилась в блоке при температуре 70° (±0,2°) с количеством пере-

киси бензоила ~0,1 мол. %. Ход кривых представлен на фиг. 1. Для сравнения на фиг. 1 нанесена кривая скорости полимеризации метилметакрилата, полученная в аналогичных условиях.

Из фиг. 1 следует, что полимеризация хлорфениловых эфиров метакриловой кислоты протекает с большой скоростью, превосходящей скорость полимеризации метилметакрилата, но практически заканчивается при достижении ~80% конверсии, в то время как конверсия метилметакрилата проходит до размера 95%. Наряду с этим определение характеристической вязкости полипарахлорфенилметакрилата показало заметное повышение молекулярного веса, параллельное ускорению реакции. На фиг. 2 нанесена кривая полимеризации парахлорфенилметакрилата и изменение характеристической вязкости.



Фиг. 1. Кривые полимеризации хлорфениловых эфиров метакриловой кислоты: *1* — парахлорфенилметакрилат; *2* — 2,4-дихлорфенилметакрилат; *3* — 2,6-трихлорфенилметакрилат; *4* — метилметакрилат



Фиг. 2. Кривые: *1* — полимеризации парахлорфенилметакрилата (0,0812 мол.% перекиси бензоила, 70°) и *2* — изменения характеристической вязкости

В табл. 1 приведены характеристические вязкости полимера 2,4,6-трихлорфенилметакрилата в зависимости от степени превращения.

Низкие величины характеристической вязкости и снижение ее во время полимеризации, по-видимому, явились следствием большой скорости реакции, повлекшей за собой локальные разогревы в реакционной массе.

Выбирая в качестве объектов исследования эфиры метакриловой кислоты, содержащие различные количества хлора в фениловом ядре, мы предполагали, что по аналогии с хлорзамещенными стиролами [11, 12] введение различного количества хлора будет оказывать влияние на скорость полимеризации. Однако в приведенной на фиг. 1 серии опытов полимеризации этого влияния не обнаружено. Полагая, что высокие скорости реакций и быстро начавшееся ускорение в случае полимеризации 2,4,6-трихлорфенилметакрилата, следствием чего явилась малая вязкость среды, маскируют это влияние, мы провели вторую серию опытов в присутствии меньшего количества инициатора. На фиг. 3

приведены кривые для парахлор-,2,4-дихлор-,2,4,6-трихлорфенилметакрилатов, полученные при полимеризации в блоке в присутствии 0,01607 мол. %, перекиси бензоила.

Таблица 1

Характеристическая вязкость полимера 2,4,6-трихлорфенилметакрилата

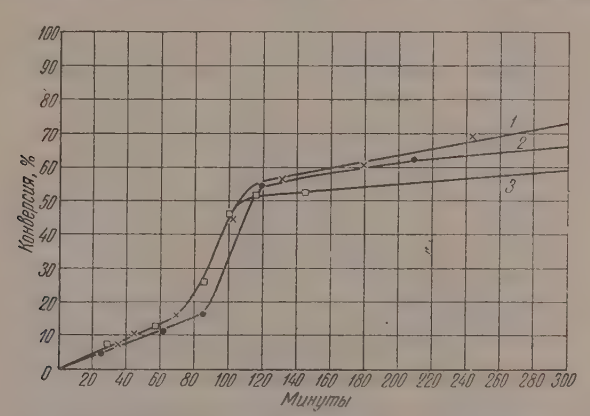
Продолжительность полимеризации в минутах	Степень конверсии в %	[η]
15	12,2	1,40
25	23,5	1,26
600	87,0	1,22

Таблица 2

Характеристическая вязкость полимера парахлорфенилметакрилата

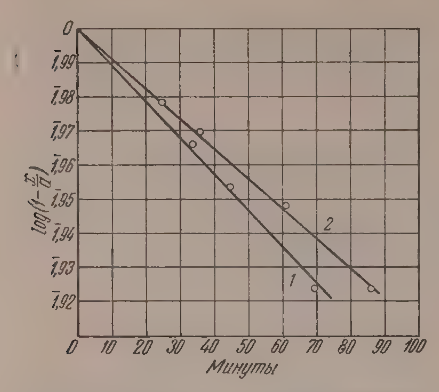
Продолжительность полимеризации в минутах	Степень конверсий в %	[η]
45	10,13	3,98
70	15,2	3,87
103	44,53	4,60
132	56,26	4,50
245	68,9	4,55
1440	86,70	4,62

Из приведенных данных видно, что у всех трех исследованных эфиров имеется начальный линейный период реакции, продолжающийся до конверсии ~15%. В этот период реакция протекает по первому порядку (фиг. 4). Константы скорости имеют следующие величины: для парахлорфенилметакрилата $K_1 = 0{,}388 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$; 2,4-дихлорфенилметакрилата $K_1 = 0{,}304 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$; 2,4,6-трихлорфенилметакрилата $K_1 = 0{,}404 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$. После этого наступает ускорение реакции, продолжающееся до конверсии 50—55%. В отличие от метилметакрилата полимеризация хлорфениловых эфиров продолжается с заметной скоростью и после окончания фазы самоускорения. Влияние замещения водорода хлором в фенильном ядре проявляется в более раннем прекращении фазы самоускорения и меньшем проценте конверсии при увеличении количества хлора. В табл. 2 приведены характеристические вязкости полимера парахлорфенилметакрилата, полученного при 70° и количестве инициатора 0,01670 мол. %, показывающие увеличение молекулярного веса полимера во время периода ускорения реакции.

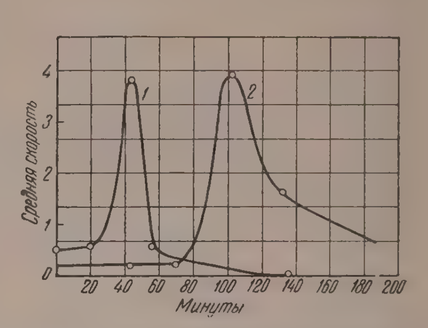


Фиг. 3. Кривые полимеризации парахлор-, 2,4-дихлор-, 2,4,6-трихлорфенилметакрилатов: *1* — парахлорфенилметакрилат; *2*—2,4-дихлорфенилметакрилат; *3* — 2,4,6-трихлорфенилметакрилат.

На фиг. 5 дана кривая средней скорости полимеризации относительно времени, указывающая на приблизительно четырехкратное возрастание скорости реакции.

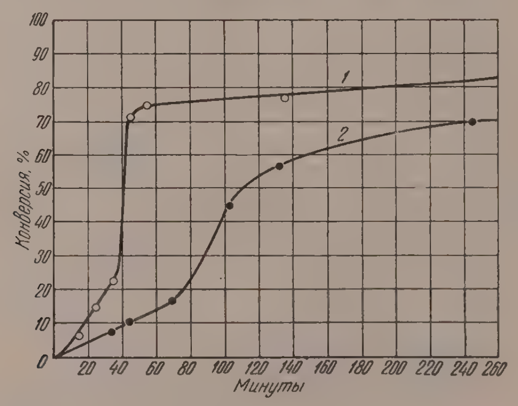


Фиг. 4. Зависимость логарифма концентрации от времени: *1* — парахлорфенилметакрилат (0,01607 мол.% перекиси бензоила, 70°); *2* — 2,4-дихлорфенилметакрилат (0,01607 мол.% перекиси бензоила, 70°)



Фиг. 5. Зависимость средней скорости полимеризации парахлорфенилметакрилата от времени при 70°: *1* — 0,0812 мол. % перекиси бензоила; *2* — 0,01607 мол.% перекиси бензоила

На фиг. 6 приведены кривые скорости полимеризации парахлорфенилметакрилата в зависимости от количества инициатора, указывающие на фактически более раннее прекращение фазы самоускорения при ведении полимеризации с меньшим количеством инициатора *. Сопоставление



Фиг. 6. Изменение скорости полимеризации парахлорфенилметакрилата в зависимости от количества инициатора: *1*— 0,0812 мол.% перекиси бензоила; *2* — 0,01607 мол.% перекиси бензоила

характеристических вязкостей полимеров парахлорфенилметакрилата (фиг. 2 и табл. 2) позволяет предположить, что причиной более раннего прекращения фазы самоускорения является большая вязкость реакционной среды при проведении реакции с меньшим количеством перекиси бензоила. Это в соединении с меньшей, по сравнению с метилметакрилатом, подвижностью мономера, содержащего объемистые хлорфенильные группы, приводит к более резко выраженным затруднениям диффузии мономера к растущему концу радикала, и поэтому — фактически к более раннему

* Согласно данным Шульца и Харборта количество инициатора не оказывает заметного влияния на степень превращения метилметакрилата [5].

Таблица 3

Полимеризация хлорфениловых эфиров метакриловой кислоты при 70°

p-Хлорфенилметакрилат (количество перекиси бензоила 0,0812 мол. %)			2,4-Дихлорфенилметакрилат (количество перекиси бензоила 0,0953 мол. %)			2,4,6-Трихлорфенилметакрилат (количество перекиси бензоила 0,1098 мол. %)		
продолжительность в минутах	степень превращения в %	скорость полимеризации в минуту	продолжительность в минутах	степень превращения в %	скорость полимеризации в минуту	продолжительность в минутах	степень превращения в %	скорость полимеризации в минуту
15	5,79	0,38	25	8,05	0,32	15	12,2	0,83
25	14,11	0,83	35	33,1	2,50	25	23,5	1,13
35	21,85	0,77	45	43,3	1,02	45	68,6	2,87
45	70,50	4,86	60	58,4	1,00	90	80,0	0,25
55	74,17	0,36	80	78,4	1,00	240	84,1	0,027
135	76,12	0,024	102	81,0	0,12	600	87,0	0,008
270	82,31	0,045	600	90,8	0,02	1440	87,7	—
1560	87,88	—	1440	93,0	—	—	—	—

Таблица 4

Полимеризация хлорфениловых эфиров метакриловой кислоты

Продолжительность в минутах	Степень превращения в %	Скорость полимеризации в минуту	Ускорение	$K \cdot 10^{-4}$ в *сек*$^{-1}$	$\log\left(1-\frac{x}{a}\right)$
Полимеризация парахлорфенилметакрилата (температура 70°, количество перекиси бензоила 0,01607 мол. %)					
34	7,4	0,22	—	0,376	$\bar{1}$,96661
45	10,1	0,24	—	0,393	$\bar{1}$,95376
70	16,0	0,24	—	0,396	$\bar{1}$,92376
103	44,5	0,86	3,9	—	—
132	56,3	0,4	1,36	—	—
245	69,0	0,11	0,5	—	—
560	84,6	0,05	0,23	—	—
1440	86,7	0,0026	0,01	—	—
Полимеризация 2,4-дихлорфенилметакрилата (температура 70°, количество перекиси бензоила 0,01607 мол. %)					
25	4,7	0,19	—	0,321	$\bar{1}$,97909
36	6,5	0,16	—	0,274	$\bar{1}$,97081
62	11,1	0,18	—	0,316	$\bar{1}$,94890
86	16,1	0,20	—	0,339	$\bar{1}$,92376
120	54,3	1,12	6,8	—	—
180	60,9	0,2	1,0	—	—
210	62,4	0,05	0,26	—	—
600	76,9	—	—	—	—
1440	78,3	—	—	—	—
Полимеризация 2,4,6-трихлорфенилметакрилата (температура 70°, количество перекиси бензоила 0,01607 мол. %)					
57	13,0	0,23	—	0,404	—
86	26,4	0,44	1,9	—	—
101	45,8	1,3	5,6	—	—
115	51,7	0,42	1,8	—	—
145	52,3	0,02	0,009	—	—
745	75,8	0,04	—	—	—

Таблица 5

Характеристическая вязкость полипарахлорфенилметакрилата в зависимости от времени полимеризации

Продолжительность полимеризации в минутах	Степень конверсии в %	Концентрация в г/л	$\eta_{уд}/c$	$[\eta]_{c\to 0}$
Температура 70°, количество перекиси бензоила 0,0812 мол.%				
25	14,11	6,344	3,82	
		3,172	3,15	
		1,586	2,73	
		0,793	2,49	
		0,397	2,35	2,28
35	21,85	8,012	4,91	
		4,006	3,74	
		2,003	3,09	
		1,000	2,86	
		0,500	2,72	2,56
45	70,55	5,096	6,29	
		2,548	4,64	
		1,274	3,93	
		0,637	3,59	
		0,318	3,31	3,24
135	76,12	4,890	5,74	
		2,445	4,45	
		1,222	4,00	
		0,611	3,80	3,57
270	82,31	5,122	6,84	
		2,561	5,09	
		1,280	4,44	
		0,640	4,20	
		0,320	3,78	3,65
Температура 70°, количество перекиси бензоила 0,01607 мол. %				
45	10,13	2,525	5,88	
		1,262	5,03	
		0,631	4,37	3,98
70	15,2	2,571	5,88	
		1,430	4,85	
		0,715	4,40	
		0,357	4,00	3,87
103	44,53	5,000	9,44	
		2,500	6,70	
		1,250	5,55	
		0,625	5,20	
		0,3125	5,00	4,60
132	56,26	3,432	8,03	
		1,716	6,06	
		0,858	5,34	
		0,420	4,96	4,50
245	68,98	3,336	7,87	
		1,516	5,96	
		0,758	5,31	
		0,379	4,82	4,55
1440	86,71	3,718	8,22	
		1,859	6,36	
		0,929	5,61	
		0,465	5,31	4,62

прекращению фазы самоускорения. При наличии большого количества мономера в полимеризующейся смеси прекращение фазы самоускорения, в случае реакции с меньшим количеством инициатора, не приводит к прекращению полимеризации, как это имеет место у метилметакрилата, а лишь — к ее замедлению. Дальнейшее нагревание при постоянной температуре приводит к тому, что мономер продолжает, хотя и медленно, диффундировать к растущему концу полимерной цепи, и конверсия повышается на 25—30%, все же оставаясь на 10% меньше по сравнению с метилметакрилатом.

Таким образом, при изучении кинетики полимеризации хлорфениловых эфиров метакриловой кислоты установлено, что реакция включает фазу самоускорения. При этом на скорость и характер полимеризации оказывает влияние замена метильной группы более объемистой хлорфенильной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры — хлорзамещенные эфиры метакриловой кислоты готовились взаимодействием соответствующего хлорфенола с хлорангидридом метакриловой кислоты по методике, описанной нами ранее [13]. Перед проведением полимеризации парахлорфенилметакрилат с т. кип. 113—114° (6 *мм*) подвергался дополнительной очистке промывкой 4%-ным раствором едкого натра с последующей промывкой водой и сушкой хлористым кальцием. Кристаллические 2,4-дихлор- и 2,4,6-трихлорфенилметакрилаты очищались путем многократной кристаллизации из смеси спирта с бензолом. После дополнительной очистки парахлорфенилметакрилат имел следующие константы: d_4^{20} 1,1788; n^{20}_D 1,5289; 2,4-дихлорфенилметакрилат: т. пл. 55,5 — 56°; 30,51% Cl; вычислено для $C_{10}H_8O_2Cl_2$ 30,70% Cl; 2,4,6-трихлорфенилметакрилат: т. пл. 61—61,5°; 40,14% Cl; вычислено для $C_{10}H_7O_2Cl_3$ 40,08% Cl.

Полимеризация проводилась в ампулах с двумя отводами объемом 2 — 2,5 *мл*. Перед запайкой в ампулы пропускался в течение 25—30 *мин* ток очищенного от кислорода азота. При проведении полимеризации в этих условиях мы не наблюдали ингибирования реакции. Степень превращения определялась осаждением реакционной смеси, растворенной в диоксане, в метиловый спирт с последующим растворением полимера в диоксане и повторным осаждением в метиловый спирт. Характеристическая вязкость определялась в растворителе диоксана в вискозиметре типа Оствальда. Результаты опытов полимеризации приведены в табл. 3,4; определение характеристической вязкости — в табл. 5.

ВЫВОДЫ

1. Кинетика полимеризации парахлор-, 2,4-дихлор- и 2,4,6-трихлорфенилметакрилатов имеет аналогичный характер с кинетикой полимеризации метилметакрилата: после начального линейного периода реакции наступает внезапное ускорение полимеризации, сопровождающееся увеличением молекулярного веса полимера.
2. Влияние хлора в фенильном ядре метакрилового эфира проявляется в меньшей степени конверсии и более раннем прекращении фазы самоускорения при увеличении количества хлора.
3. Замена метильной группы метакрилового эфира более объемистой хлорфенильной проявляется в большей скорости реакции и прекращении полимеризации при меньшей степени превращения.
4. На основании полученных данных высказано предположение о причинах, вызывающих эти явления.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
18.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. W. Norrish, E. F. Brookman, Proc. Roy. Soc. A **171**, 147 (1939).
2. R. G. W. Norrish, R. R. Smith, Nature **150**, 336, (1942).
3. E. Trommsdorf, H. Köhne, P. Logally, Makromol. Chem. **1**, 169 (1948).
4. G. Smets, C. Masqulier, F. Van. Tornout, Bull. Soc. chim. Belg. **57**, 493 (1948).
5. G. V. Schulz, G. Harbort, Makromol. Chem. **1**, 106 (1947).
6. L. K. J. Tong, W. O. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1355 (1946).
7. П. С. Шанторович, С. С. Медведев, ЖФХ **23**, 1426 (1949).
8. R. Hill, Fiber From Synthetic Polymers, H. W. Melvill, Kinetic of Polymerisation Reactions N. Y. — London, 1953, стр. 220.
9. А. Н. Праведников, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», М., 1955, стр. 332.
10. E. Jenckel, H. Eckmans, B. Rumbach, Makromol. Chem. 4, 15 (1949).
11. С. Н. Ушаков, ЖПХ **14**, 12, 120 (1944).
12. H. Staudinger, Ber. 53, 1092 (1920).
13. И. А. Арбузова, Л. И. Медведева и С. А. Плоткина, ЖОХ **21**, 1127 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

Т. Я. МЕДВЕДЬ и М. И. КАБАЧНИК

СИНТЕЗ АМИНОАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

РЕАКЦИЯ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ С ДИАЛКИЛФОСФИТАМИ И АММИАКОМ

Ранее мы показали, что реакция альдегидов или кетонов с диалкилфосфитами и аммиаком приводит к образованию эфиров α-аминоалкилфосфиновых кислот [1]. В данной работе была исследована возможность распространения этой реакции на случай гетероциклических кетонов. В качестве исходных веществ были выбраны 1,2,5-триметил-4-пиперидон, являющийся в настоящее время благодаря работе Назарова и Руденко [2] легко доступным продуктом, и 2,2-диметилтетрагидропиран-4-он. Мы нашли, что эти кетоны легко вступают в реакцию с диалкилфосфитами и аммиаком, образуя соответственно эфиры 1,2,5-триметил-4-аминопиперидил-4-фосфиновой кислоты (I) и (III) и 2,2-диметил-4-аминотетрагидропиран-4-фосфиновой кислоты (II).

```
        O                                           H2N   PO(OR)2
        ‖                                              \ /
        C                                               C               (I)   R = C2H5;
       / \                                             / \
H3C — HC   CH2                                H3C — HC   CH2
      |     |     + HPO(OR)2 + NH3  ——→              |     |
    H2C    CH—CH3                                  H2C    CH — CH3      (III) R = C4H9.
       \  /                                           \  /
        N                                              N
        |                                              |
        CH3                                            CH3
```

При осуществлении реакции с диэтилтиофосфитом был выделен эфир аминотиофосфиновой кислоты (IV).

```
   H2N   PO(OC2H5)2                    H2N   PS(OC2H5)2
      \ /                                 \ /
       C                                   C
      / \                                 / \
   H2C   CH2                       H3C — HC   CH2
    |     |  CH3                         |     |
    |     | /                           H2C    CH — CH3
   H2C    C                                \  /
      \  / \                                N
       O    CH3                             |
                                            CH3

      (II)                                (IV)
```

Полученные эфиры аминофосфиновых кислот представляют собой подвижные, желтоватого цвета жидкости, обладающие слабым специфическим запахом; они весьма гигроскопичны, хорошо растворяются в органических

растворителях, обладают основными свойствами, образуя легко кристаллизующиеся пикраты. По свободной аминогруппе реагируют с фенилизоцианатом, образуя соответствующие мочевины, например (V)

$C_6H_5NHCONH$ $PO(OC_2H_5)_2$
C
$H_3C—HC$ CH_2
H_2C $CH—CH_3$
N
CH_3 (V)

Структурное сходство синтезированных веществ с группой известных анальгетиков [3] сделало интересным синтез ацетильных, пропионильных и бензоильных производных полученных веществ. Было найдено, что при действии хлористого ацетила или уксусного ангидрида и хлористого пропионила, а также бензоилхлорида на эфиры 1,2,5-триметил-4-аминопиперидил-4-фосфиновой кислоты получаются хлоргидраты соответствующих ацильных производных, а действием на последние растворы соды — свободные ацильные производные (VI), (VII) и (VIII).

H_2N $PO(OR)_2$
C
$H_3C—HC$ CH_2
H_2C $CH—CH_3$
N
CH_3

$\xrightarrow{R'COCl}$

$R'CONH$ $PO(OR)_2$
C
$H_3C—HC$ CH_2
H_2C $CH—CH_3$
$N \cdot HCl$
CH_3

$\xrightarrow{Na_2CO_3}$

$R'CONH$ $PO(OR)_2$
C
$H_3C—HC$ CH_2
H_2C $CH—CH_3$
N
CH_3

$R = C_2H_5$; (VI) $R' = CH_3$; (VII) $R' = C_2H_5$; (VIII) $R' = C_6H_5$;

Таким же путем был получен этиловый эфир 2,2-диметил-4-пропиониламинотетрагидропиран-4-фосфиновой кислоты (IX)

C_2H_5CONH $PO(OC_2H_5)_2$
C
H_2C CH_2
H_2C C CH_3
O CH_3

(IX)

Все ацильные производные представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в органических растворителях и в воде.

Для выяснения влияния ациламиногруппы на физиологическую активность полученных веществ нами были синтезированы эфиры соответствующих ацилоксифосфиновых кислот. Для этого мы воспользовались реакцией Абрамова [4] — действием диалкилфосфитов на кетоны в присутствии алкоголята натрия. В нашем случае эта реакция протекает достаточно легко и соответствует схеме:

```
            O                                        HO   PO(OC2H5)2
            ‖                                          \ /
            C                                           C
           / \                                         / \
  H3C—HC      CH2                              H3C—HC     CH2
      |        |       + HPO(OC2H5)2 --RONa-->     |       |
     H2C      CH—CH3                              H2C     CH—CH3
         \   /                                       \   /
           N                                           N
           |                                           |
          CH3                                         CH3
                                                       (X)

                  HO     PO(OC2H5)2
                     \ /
                      C
                     / \
                  H2C   CH2
                   |     |   CH3
                   |     |  /
                  H2C    C
                     \  / \
                      O    CH3

                     (XI)
```

Так, в реакции с 1,2,5-триметил-4-пиперидоном был получен этиловый эфир 1,2,5-триметил-4-оксипиперидил-4-фосфиновой кислоты (X), а с 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном получен эфир (XI). Это — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир 1,2,5-триметил-4-аминопиперидил-4-фосфиновой кислоты (I). В смесь 18 *г* (0,127 *мол*) 1,2,5-триметил-4-пиперидона* и 17,5 *г* (0,127 *мол*) диэтилфосфита пропускался сухой газообразный аммиак. Температура реакционной смеси при этом поднялась до 40°. Затем, при постоянном пропускании аммиака, реакционная смесь нагревалась 3 *ч* при 50° и 2 *ч* на кипящей водяной бане. После охлаждения к реакционной смеси был прибавлен сухой эфир до прекращения выделения осадка. Осадок (в основном аммониевая соль этилфосфита) был отфильтрован, эфирный фильтрат высушен, эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме. После двух перегонок была выделена фракция с т. кип. 136—137,5° (2 *мм*); 15,2 *г* (43%); прозрачная, слегка желтоватая, гигроскопичная жидкость со слабым запахом; т. кип. 81—83° (0,1 *мм*); n_D^{20} 1,4784; d_4^{20} 1,0601; найдено *MR* 73,9; вычислено *MR* 73,6

Найдено %:	C 51,8; 51,7;	H 10,0; 9,9;	N 10,2; 10,2;	P 11,2; 11,3
$C_{12}H_{27}O_3N_2P$. Вычислено %:	C 51,8;	H 9,8;	N 10,1;	P 11,2

* Технический продукт сушился в эфирном растворе над сернокислым натрием, затем перегонялся в вакууме; т. кип. 49—50. (3 *мм*); n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 0,9415.

Пикрат этилового эфира 1,2,5-триметил-4-аминопиперидил-4-фосфиновой кислоты. После перекристаллизации из абсолютного спирта т. пл. 165—166°

Найдено %: C 39,0; 38,8; H 4,7; 4,8; N 15,0; 14,9; P 3,7; 3,8
$C_{24}H_{33}N_8PO_{17}$. Вычислено %: C 39,1; H 4,5; N 15,2; P 4,2

Этиловый эфир 2,2-диметил-4-аминотетрагидропиран-4-фосфиновой кислоты (II). Получен из 12,8 *г* (0,1 *мол*) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она [т. кип. 48—52° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4483; d_4^{20} 0,9926], 13,8 *г* (0,1 *мол*) диэтилфосфита и сухого аммиака. Получено 15 *г* (56%) желтоватой маслянистой жидкости с т. кип. 79—81° (0,01 *мм*); n_D^{20} 1,4691; d_4^{20} 1,1088; найдено *MR* 66,6; вычислено *MR* 66,7. Вещество гигроскопично.

Найдено %: N 5,0; 5,1; P 11,2; 11,3
$C_{11}H_{24}O_4NP$. Вычислено %; N 5,3; P 11,7

Бутиловый эфир 1,2,5-триметил-4-аминопиперидил-4-фосфиновой кислоты (III). Получен из 14,1 *г* (0,1 *мол*) 1,2,5-триметил-4-пиперидона, 19,4 *г* (0,1 *мол*) дибутилфосфата и сухого аммиака. При разгонке выделена фракция с т. кип. 108—109° ($4\cdot10^{-4}$ *мм*); желтоватая жидкость; n_D^{20} 1,4693; d_4^{20} 1,0240; найдено *MR* 91,0; вычислено *MR* 92,1; выход 17,5 *г* (52%)

Найдено %: P 9,2; 9,3
$C_{16}H_{35}O_3N_2P$. Вычислено %: P 9,3

Этиловый эфир 1,2,5-триметил-4-аминопиперидил-4-тиофосфиновой кислоты (IV). Получен из 7,1 *г* (0,05 *мол*) 1,2,5-триметил-4-пиперидона, 7,7 *г* (0,05 *мол*) диэтилтиофосфита и сухого аммиака. При разгонке продуктов реакции выделена фракция с т. кип. 120—123° (3 *мм*) — прозрачная желтоватая жидкость; n_D^{20} 1,4952; d_4^{20} 1,0720; найдено *MR* 80,1; вычислено *MR* 80,1; выход 6,1 *г* (42%)

Найдено %: C 49,3; 49,2; H 9,3; 9,3; P 10,6; 10,7
$C_{12}H_{27}O_2N_2SP$. Вычислено %: C 48,9 H 9,3; P 10,5

Этиловый эфир 1,2,5-триметил-4 (N-фенилуреидо)-пиперидил-4-фосфиновой кислоты (V). К 1,4 *г* (0,005 *мол*) этилового эфира 1,2,5-триметил-4-аминопиперидил-4-фосфиновой кислоты прибавлено 0,8 *г* (0,007 *мол*) фенилизоцианата; температура реакционной смеси при этом поднялась до 50°, после чего смесь нагревалась в течение 3 *мин* на кипящей водяной бане. После охлаждения смесь закристаллизовалась; она была промыта горячим петролейным эфиром. Получено 1,85 *г* вещества; после перекристаллизации из бензола т. пл. 198°

Найдено %: P 8,2; 8,2
$C_{19}H_{32}O_4N_3P$. Вычислено %: P 7,8

Этиловый эфир 1,2,5-триметил-4-ацетаминопиперидил-4-фосфиновой кислоты (VI). А) К 2,8 *г* (0,01 *мол*) вещества (I) в 30 *мл* петролейного эфира прибавлялся при перемешивании раствор 1 *г* хлористого ацетила в 2 *мл* петролейного эфира с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 20—25°. По окончании прибавления перемешивание продолжалось еще 1 *ч*, затем осадок был отфильтрован в токе сухого воздуха. Получено гигроскопичное вещество, расплывающееся на воздухе, легко растворимое в спирте, ацетоне, хлороформе, не растворимое в этиловом и петролейном эфире в бензоле. После сушки над хлористым кальцием и парафином получено 3,3 *г* вещества с температурой разложения 104°; выход 92%

Найдено %: P 8,7; 8,4; Cl 10,3; 10,3
$C_{14}H_{29}N_2PO_4\cdot HCl$. Вычислено %: P 8,7; Cl 9,6

5,4 *г* хлористоводородной соли, полученной, как описано выше, нейтрализованы насыщенным водным раствором соды, и раствор экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки сушились над сернокислым натрием, затем эфир отогнан, а остаток перегонялся в вакууме. При 127° ($2 \cdot 10^{-4}$ *мм*) отогнано 1,55 *г* (33%) вещества, которое быстро закристаллизовывалось. Кристаллы промыты петролейным эфиром и сушились над парафином; т. пл. 115—117°

	Найдено %:	C 52,7; 52,8;	H 9,3; 9,4;	N 8,8; 8,9;	P 9,8; 9,9
$C_{14}H_{29}N_2PO_4$.	Вычислено %:	C 52,5;	H 9,1;	N 8,8;	P 9,7

Б) К 2,8 *г* (0,01 *мол*) вещества (I) было прибавлено при перемешивании 5 *г* уксусного ангидрида, после чего смесь нагревалась 10 *мин* на кипящей водяной бане. Избыток уксусного ангидрида был отогнан, а остаток нейтрализовался насыщенным водным раствором соды. Водный раствор экстрагировался эфиром, эфирный раствор сушился сернокислым натрием, эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. При 164° (2 *мм*) отогнано 1,8 *г* (56%) густой сиропообразной жидкости. Через несколько дней вещество закристаллизовалось , т. пл. 115—117°.

Этиловый эфир 1,2,5-триметил-4-пропиониламинопиперидил-4-фосфиновой кислоты (VII). Получен из 8,4 *г* (0,03 *мол*) вещества (I) в 90 *мл* петролейного эфира и 3 *г* (0,032 *мол*) хлористого пропионила в 6 *мл* петролейного эфира. Получено 11 *г* (99%) бесцветных кристаллов хлоргидрата (VII), с температурой разложения 99°. Вещество сильно гигроскопично, легко растворяется в спирте, ацетоне, хлороформе, не растворимо в эфире и бензоле

	Найдено %:	P 8,3; 8,1;	Cl 10,2; 10,1
$C_{15}H_{31}N_2PO_4HCl$.	Вычислено %:	P 8,3;	Cl 9,6

К 11 *г* хлоргидрата (VII) в 10 *мл* абсолютного спирта был прибавлен раствор алкоголята натрия (0,72 *г* Na; 50 *мл* спирта). Выпавший осадок отфильтрован, спирт отогнан, а остаток перегнан в вакууме. При температуре 109—111° ($3 \cdot 10^{-4}$ *мм*) отогнано 5,4 *г* (53%) желтоватой сиропообразной жидкости, которая при стоянии закристаллизовалась. После перекристаллизации из петролейного эфира получено бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 105°

	Найдено %:	C 53,7; 53,7;	H 9,4; 9,3;	N 8,2; 8,3;	P 9,0; 9,2
$C_{15}H_{31}N_2PO_4$.	Вычислено %:	C 53,9;	H 9,4;	N 8,4;	P 9,3

Этиловый эфир 1,2,5-триметил-4-бензоиламинопиперидил-4-фосфиновой кислоты (VIII). Из 8,4 *г* (0,03 *мол*) вещества (I) в 90 *мл* петролейного эфира и 4,2 *г* (0,03 *мол*) бензоилхлорида в 9 *мл* петролейного эфира получено 10,3 *г* хлоргидрата (VIII) в виде гигроскопичного, желтоватого вещества с температурой разложения 94°; оно было растворено в минимальном количестве воды, и к раствору прибавлен насыщенный водный раствор соды до щелочной реакции. Водный раствор экстрагировался бензолом; бензольный экстракт сушился сернокислым натрием. После отгонки бензола остаток был перекристаллизован из бензола.

Получено 4 *г* (35%) бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 131—132°

	Найдено %:	C 59,3; 59,2;	H 8,2; 8,1;	N 7,0; 7,0;	P 7,9; 7,8
$C_{19}H_{31}N_2PO_4$.	Вычислено %:	C 59,7;	H 8,2;	N 7,3;	P 8,1

Этиловый эфир 2,2-диметил-4-пропиониламинотетрагидропиран-4-фосфиновой кислоты (IX). К смеси из 2,2 *г* (0,008 *мол*) вещества (II), 0,8 *г* (0,01 *мол*) пиридина и 15 *мл* бензола прибавлено при перемешивании 0,9 *г* (0,01 *мол*) хлористого пропионила. Смесь нагревалась 30 *мин* при 50—60°. После охлаждения осадок хлоргидрата пиридина был отфильтрован, от

фильтрата отогнан растворитель. Остаток был перекристаллизован из небольшого количества эфира. После второй перекристаллизации получен 1,1 *г* (41%) бесцветного вещества с т. пл. 97°

Найдено %: C 52,5; 52,3; H 8,8; 9,0; N 4,1; 4,2; P 9,5; 9,7
$C_{11}H_{24}NPO_4$. Вычислено %: C 52,3; H 8,8; N 4,4; P 9,6

Этиловый эфир 1,2,5—триметил-4-оксипиперидил-4-фосфиновой кислоты (X). К смеси из 7,05 *г* (0,05 *мол*) 1,2,5-триметил-4-пиперидона и 7 *г* (0,05 *мол*) диэтилфосфита при перемешивании прибавлялся по каплям раствор этилата натрия; температура реакционной смеси при этом поднялась до 70°. Затем смесь нагревалась 30 *мин* на кипящей водяной бане. От реакционной смеси отогнана легкая фракция [36—50° (2 *мм*)]. Остаток был перекристаллизован из этилового эфира; получено 4,5 *г* (32%) с т. пл. 82—83°

Найдено %: C 51,6; 51,6; H 9,4; 9,5; N 4,9; 5,0; P 11,4; 11,2
$C_{12}H_{26}NPO_4$. Вычислено %: C 51,6; H 9,4; N 5,0; P 11,1

Этиловый эфир 2,2-диметил-4-окситетрагидропиран-4-фосфиновой кислоты (XI). К смеси из 12,8 *г* (0,1 *мол*) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она и 13,8 *г* (0,1 *мол*) диэтилфосфита прибавлялся при перемешивании по каплям метилат натрия. Температура реакционной смеси поднялась при этом до 80°. Затем смесь нагревалась 30 *мин* на кипящей водяной бане. Выпавшие на следующий день кристаллы были отфильтрованы и перекристаллизованы из петролейного эфира. Получено 15 *г* (56%) бесцветного вещества с т. пл. 75—76°

Найдено %: C 49,3; 49,1; H 8,6; 8,6; P 11,7; 11,4
$C_{11}H_{23}PO_5$. Вычислено %: C 49,6; H 8,7; P 11,6

ВЫВОДЫ

1. Показано, что найденная ранее реакция получения эфиров аминоалкилфосфиновых кислот действием аммиака на смесь диалкилфосфита и альдегида или кетона, может быть распространена также на случай гетероциклических кетонов.
2. Получены эфиры аминофосфиновых кислот пиперидинового и тетрагидропиранового рядов и некоторые их производные.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
27. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник и Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 868; 1954, 314.
2. И. Н. Назаров и В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 610; И. Н. Назаров, В. Я. Райгордская и В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН 1949, 504.
3. Н. А. Преображенский и Э. И. Генкин. Химия органических лекарственных веществ, Госхимиздат, 1953, стр. 249.
4. В. С. Абрамов, ЖОХ 1952, 647.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

М. Г. ВОРОНКОВ, В. А. КОЛЕСОВА и В. Н. ЗГОННИК

БИС-(ТРИАЛКИЛСИЛИЛ) ФОСФИНАТЫ

Триалкилсилиловые эфиры ортофосфорной кислоты $(R_3SiO)_n P(=O)(OH)_{3-n}$ $(n=1,3)$ неоднократно описаны в литературе [1—4]. В противоположность этому аналогичные производные фосфористой кислоты $(R_3SiO)_nP(OH)_{3-n}$ до сих пор неизвестны. Мы предприняли попытку синтезировать трис-(триалкилсилил) фосфиты $(R_3SiO)_3P$ путем взаимодействия триалкилметоксисиланов с фосфористой кислотой по схеме *:

$$3R_3SiOCH_3 + P(OH)_3 \rightarrow 3CH_3OH + (R_3SiO)_3P.$$

Однако оказалось, что даже при молярном соотношении реагентов 4 : 1 обычно образуются лишь бис-(триалкилсилил)овые эфиры фосфористой кислоты:

$$2R_3SiOCH_3 + P(OH)_3 \rightarrow 2CH_3OH + (R_3SiO)_2POH,$$

выходы которых составляют 50—70% от теорет. (табл. 1). Таким образом, фосфористая кислота, в отличие от фосфорной, при реакции с триалкилалкоксисиланами замещает на группы R_3Si лишь два атома водорода. Это вполне закономерно, т. к. установлено [5], что фосфористая кислота функционирует только как двухосновная, отвечающая формуле $(OH)_2P\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$.

Таблица 1

Свойства бис-(триалкилсилил)фосфинатов

$[R_3SiO]_2P\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено в %		Вычислено в %		Выход в %
				P	Si	P	Si	
$[(CH_3)_3SiO]_3P\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	196 (763)	0,9661	1,4145	14,11		13,68	24,82	57*
	74—75 (3)			14,45				
$[CH_3(C_2H_5)_2SiO]_2P\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	138—145 (6)	0,9498	1,4299	10,61		10,96	19,89	40**
				10,60				
$[(C_2H_5)_3SiO]_2P\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	152—153 (3)	0,9584	1,4402	9,88	18,1	9,97	18,09	67**
				9,82	18,3			
$[(C_2H_5)_3SiO]_2P\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	162—164 (5)		1,4412	10,18		9,97	18,09	73*
				10,22				
$[CH_3(n\text{-}C_3H_7)_2SiO]_2P\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$	185—186 (17)	0,9373	1,4385	8,95	16,5	9,15	16,59	50**
				8,66	16,3			

* Из R_3SiCl.
** Из R_3SiOCH_3.

* Аналогичная реакция с успехом использовалась нами для синтеза трис-(триалкилсилил)фосфатов, бис-(триалкилсилил)сульфатов и трис-(триалкилсилил) боратов.

В соответствии с этим аналогичным строением $(RO)_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}$ обладают и диалкилфосфиты [5—11].

Изучение спектров комбинационного рассеяния синтезированных нами бис-(триалкилсилил)овых эфиров фосфористой кислоты (табл. 2) показало, что и они обладают структурой бис-(триалкилсилил)фосфинатов $(R_3SiO)_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}$. В спектре этих соединений наблюдается частота ~ 2425 *см*$^{-1}$, отвечающая валентному колебанию связи P — H [6—10]. В то же время характеристическая частота валентного колебания P — O — H, лежащая в области 2550—2700 *см*$^{-1}$ [7—10], во всех изученных нами спектрах отсутствует. Частота колебания P = O, в согласии с литературными данными [6—10, 12], в спектрах бис-(триалкилсилил)овых эфиров фосфористой кислоты попадает в область 1260 *см*$^{-1}$. В этой же области спектра располагаются и частоты деформационных колебаний H — C — H. В снятом для сравнения спектре трис-(триметилсилил) фосфата $[(CH_3)_3SiO]_3P = O$ [2] (табл. 2) частота колебания P = O имеет значение 1275 *см*$^{-1}$ — такое же, как и в полученном нами инфракрасном спектре поглощения этого соединения.

В спектре бис-(триалкилсилил)овых эфиров фосфористой кислоты обнаруживается ряд частот в области 850—1050 *см*$^{-1}$, в которой находятся деформационные колебания H — P — O [6—10]. Однако в этой же области располагаются и валентные колебания C — C. Частота около 850 *см*$^{-1}$, характеристичная для триметилфосфата $(CH_3O)_3P = O$, но отсутствующая в спектре триэтилфосфата [10], наблюдалась нами только в спектрах

$[(CH_3)_3(SiO)]_3P = O$ и $[(CH_3)_3SiO]_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}$. Частоты симметричных и антисимметричных колебаний связи P — O лежат в области 700—760 *см*$^{-1}$ и соответственно 1090—1200 *см*$^{-1}$ [6—10, 12]. В спектрах бис-(триалкилсилил)-фосфинатов частота антисимметричного колебания P — O представлена в большинстве случаев полосой незначительной интенсивности. В спектрах $[(CH_3)_3SiO]_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}$ и $[CH_3(C_3H_7)_2SiO]_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}$ в этой области наблюдаются две линии. Предположительная интерпретация всех остальных частот в спектрах триалкилсилиловых эфиров фосфористой и фосфорной кислот дана в табл. 2.

Необходимо отметить, что синтез триалкилсилиловых эфиров фосфористой кислоты следует проводить при условии отсутствия доступа воздуха, предпочтительно в атмосфере азота. В противном случае наряду с ними, а зачастую главным образом, образуются соответствующие эфиры ортофосфорной кислоты. Так, например, при простом кипячении с обратным холодильником в токе воздуха триэтилметоксисилана с фосфористой кислотой продуктом реакции оказывается трис-(триэтилсилил)фосфат (выход 54%).

Наряду с вышеупомянутым методом синтеза бис-(триалкилсилил) фосфинатов, последние можно также получать нагреванием H_3PO_3 с триалкилхлорсиланами (в отсутствие воздуха) по схеме:

$$2R_3SiCl + (HO)_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} \rightarrow (R_3SiO)_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} + 2HCl.$$

Таким путем нами получены бис-(триметилсилил)-и бис-(триметилсилил) фосфинаты с выходами соответственно 57 и 73% от теорет.

Бис-(триалкилсилил)овые эфиры фосфористой кислоты, физические свойства, данные анализа и выходы которых приведены в табл. 1, предста-

Таблица 2

Спектры комбинационного рассеяния триалкилсилиловых эфиров фосфористой и фосфорной кислот в $см^{-1}$

$[(CH_3)_3SiO]_3P{=}O$	$[(CH_3)_3SiO]_2P(=O)H$	$[(C_2H_5)_3SiO]_2P(=O)H$	$[CH_3(C_3H_7)_2SiO]_2P(=O)H$	
170 (10)	171 (8)		173	
190 (5)	198 (10) шд		196	
220 (1) д	229 (1)		232 } (2)	
246 (4)	262 (7) шд	254 (1) д	265	
258 (5)	286 (1) д			
		303 (3)		
330 (1) ?	321 (0) дш			
345 (1) д	367 (1) шд		351 (1) ш	
		393 (0) д		
	439 (0) шд		436 (0) д	
460 (1) д	507 (0) д			
	521 (1) д		520 (0) шд	
	566 (3) д	564 (10) д		
589 (7)	593 (8)		591 (1) шд	ν Si—C
614 (10)	610 (8)	623 (2) д	644 (1) д	ν Si—O
652 (5)	656 (10)	671 (0) д		
697 (7)	700 (10)	733 (2)	700 (1) д	ν P—O
760 (5)	765 (8)	753 (2) д	753 (2)	
846 (5) д	851 (6) шд		800 (2) д	
			873 (1)	
			897 (6)	δ H—P—O
	930 (0)			и
	991 (3)	973 (8)		ν C—C
	1006 (3)	1008 (5)		
	1039 (1)	1018 (5)		
			1032 (7)	
			1069 (5)	
	1093 (1)			
	1134 (4)	1110 (1)	1103 (1)	ν P—O
1200 (1) д			1206 (5) д	
1257 (5)	1259 (10) ш	1232 (4)	1259 (2) д	ν P=O
1275 (2)		1267 (1)		и δ CH
1320 (1)	1322 (2)		1300 (3)	
			1341 (0) д	
1372 (1) ?	1383 (1)	1382 (1) д		δ CH
1414 (7)	1416 (10)	1412	1410 (8)	
		1465 (10)	1454 (10)	
	2426 (3) д	2423 (3) д	2429 (2) д	ν P—H
		2741 (1)	2735 (1) д	
	2887 (12)	2884 (12)	2874 (12)	
2907 (10)		2917 (7)	2911 (12)	ν C—H
		2942 (2)	2935 (3)	
2970 (10)	2970 (12)	2965 (10)	2968 (12)	

вляют собой бесцветные жидкости со слабым запахом, сходным с запахом трис-(триалкилсилил)фосфатов; они гидролизуются водой (а также разлагаются спиртами) с образованием фосфористой кислоты, что положено нами в основу их количественного определения. Бис-(триалкилсилил)овые эфиры фосфористой кислоты не дают продуктов присоединения с полухлористой медью, что подтверждает их структуру бис-(триалкилсилил) фосфинатов; они реагируют с магнийиодметилом с выделением метана, причем в случае $[(C_2H_5)_3SiO]_2P(=O)H$ реакция протекает точно количественно.

В случае трех других эфиров, а также диэтилфосфита, выход метана оказывается ниже теоретического. Интересно отметить гораздо большую термическую и химическую (например по отношению к HCl) устойчивость

бис-(триалкилсилил) фосфинатов по сравнению с их органическими аналогами $(R_3CO)_2P(=O)H$ [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. Триалкилметоксисиланы синтезировались взаимодействием соответствующих триалкилсиланов с CH_3OH в присутствии CH_3ONa [14]. Триалкилхлорсиланы готовились реакцией гексаалкилдисилоксанов с хлористым алюминием [15]. Все исходные реагенты очищались перегонкой на колонке эффективностью в 15 теоретических тарелок и имели температуры кипения в интервале не более 0,5°. Кристаллическая фосфористая кислота получена гидролизом PCl_3 [16] и выдерживалась в эксикаторе над серной кислотой.

Анализ. Фосфор в триалкилсилиловых эфирах фосфористой кислоты определялся в виде H_3PO_3, образующейся при их гидролизе в водно-диоксановой среде. Свободная кислота титровалась как одноосновная 0,2 *N* NaOH (индикатор — бромфенолблау). Спектры комбинационного рассеяния фотографировались на спектрографе ИСП-51.

Синтез бис-(триэтилсилил)фосфината. 28,3 *г* (0,193 *мол*) триэтилметоксисилана медленно перегонялись над 5,2 *г* (0,063 *мол*) фосфористой кислоты. При 63—66° отгонялось 4,0 *г* (0,125 *г-мол*) метилового спирта, т. е. практически теоретическое количество.

Фракционированная перегонка остатка в вакууме дала 13,1 *г* (67%) бис-(триэтилсилил)-фосфината с т. кип. 146—153° (4 *мм*), который после вторичной перегонки обладал константами, приведенными в табл. 1. Увеличение молярного соотношения исходных реагентов до 4 : 1 к заметному увеличению выхода не приводит. Аналогичным образом из соответствующих триалкилметоксисиланов получены

$$[CH_3(C_2H_5)_2SiO]_2P(=O)H \quad \text{и} \quad [CH_3(C_3H_7)_2SiO]_2P(=O)H$$

Синтез бис-(триметилсилил)фосфината. 48,9 *г* (0,45 *мол*) триметилхлорсилана, 12,3 *г* (0,15 *мол*) H_3PO_3 и 25 *мл* бензола кипятились с обратным холодильником до прекращения выделения HCl. При фракционированной перегонке реакционной смеси получено 18,0 *г* (57%) бис-(триметилсилил) фосфината с т. кип. 74—75°; n_D^{20} 1,4145 (табл. 1). Аналогичным образом из триэтилхлорсилана получен с выходом 73% бис-(триэтилсилил) фосфинат.

Реакция триэтилметоксисилана с H_3PO_3 в токе воздуха. 32,2 *г* (0,22 *мол*) триэтилметоксисилана и 5,7 *г* (0,07 *мол*) фосфористой кислоты кипятились с обратным холодильником в токе сухого воздуха в течение 8 *ч*. При дальнейшей фракционированной перегонке получено 5,4 *г* (80%) метилового спирта с т. кип. 64—66° и 17,7 *г* (58%) трис-(триэтилсилил)фосфата с т. кип. 200—229° (12 *мм*); после вторичной перегонки т. кип. 208° (10 *мм*); d_4^{20} 0,9668; n_D^{20} 1,4452

Найдено %: P 7,02; 7,25
$C_{18}H_{45}O_4PSi_3$. Вычислено %: P 7,03

При взаимодействии в аналогичных условиях H_3PO_3 с триметилэтоксисиланом получен трис-(триметилсилил)фосфат с т. кип. 98—104° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4082.

Найдено %: P 9,91; 10,00
$C_9H_{27}O_4PSi_3$ Вычислено %: P 9,85

Спектр комбинационного рассеяния этого продукта полностью идентичен со спектром $[(CH_3)_3SiO]_3P = O$, полученного реакцией триметилхлорсилана с H_3PO_4 или гексаметилдисилоксана с P_2O_5 [2].

ВЫВОДЫ

Разработаны методы синтеза ранее не известных бис-(триалкилсилил)-фосфинатов реакцией фосфористой кислоты с триалкилхлорсиланами или триалкилалкоксисиланами и изучены их спектры комбинационного рассеяния.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
19. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. O. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 66, 1707 (1944).
2. М. Г. Воронков, ЖОХ 25, 469 (1955); 27, 1483 (1957).
3. К. А. Андрианов, Б. Н. Рутовский и А. А. Казаков, Авт. свид. 99821 (1955).
4. К. А. Андрианов, Б. Н. Рутовский и А. А. Казакова, ЖОХ 26, 267 (1956).
5. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, Ново-Александрия, 1905.
6. А. Е. Арбузов, М. И. Батуев и В. С. Виноградова, ДАН 54, 603 (1946)
7. C. J. Meyrick, H. W. Thompson, J. Chem. Soc. 1950, 225.
8. L. W. Daasch, D. C. Smith, Anal. Chem. 23, 853 (1951).
9. L. Bellamy, L. Beecher, J. Chem. Soc. 1952, 475, 1701; 1953, 728.
10. M. Boudler, Z. Elektrochem. 59, 173 (1955).
11. J. L. Hauss, Chim. anal. 34, 248 (1952).
12. D. Corbridg, E. Lowe, J. Chem. Soc. 1954, 4555, 493,
13. R. W. Young, J. Am. Chem. Soc. 75, 4620 (1953).
14. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов и М. Г. Воронков, ЖОХ 24, 1178 (1954).
15. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов и Н. А. Дмитриева, ДАН 84, 959 (1952).
16. Ю. В. Карякин и И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, ГХИ, М., 1955, стр. 290.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

В. С. ЧУГУНОВ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ТРИФЕНИЛМЕТИЛ- И ТРИФЕНИЛЭТИЛСИЛОКСАНОВ

Ранее нами было показано [1, 2], что трифенилсиланолят натрия гладко взаимодействует с четыреххлористым кремнием и силикохлороформом, образуя соответствующие трифенилхлордисилоксаны или бис-(трифенилсилокси)-и трис-(трифенилсилокси)силаны. В развитие этих исследований нам казалось интересным провести взаимодействие трифенилсиланолята натрия в среде бензола с некоторыми метил-и этилхлорсиланами. В результате осуществления синтеза впервые были получены перегоняющиеся при высоких температурах без разложения трифенилалкилхлордисилоксаны. Эти соединения, вследствие наличия у атома кремния подвижного хлора или водорода, могут служить в качестве исходных веществ для получения различных высокомолекулярных кислородсодержащих кремнеорганических соединений. Кроме того, были синтезированы также некоторые кристаллические метил- и этил (трифенилсилокси)силаны, содержащие в своем составе разветвленную Si — O — Si цепь.

Состав и физико-химические показатели полученных соединений приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трифенилметилдихлордисилоксан $(C_6H_5)_3SiOSiCH_3Cl_2$. В круглодонную колбу, защищенную от проникновения влаги, помещали 27,6 *г* трифенилсиланола в 400 *мл* сухого бензола, 4 *г* металлического натрия и содержимое кипятили в течение 4 *ч*. Затем, после удаления не вошедшего в реакцию избытка натрия, к охлажденному ледяной водой бензольному раствору трифенилсиланолята натрия приливали 25 *г* метилтрихлорсилана в 100 *мл* бензола и смесь повторно кипятили в течение 2 *ч*. По отделении хлористого натрия раствор был расфракционирован. Получено 28,5 *г* продукта, перегоняющегося в виде прозрачной маслянистой жидкости без разложения.

Трифенилметилхлордисилоксан $(C_6H_5)_3SiOSiHCH_3Cl$. К бензольному раствору трифенилсиланолята натрия, приготовленному в аналогичных условиях из 27,6 *г* трифенилсиланола, приливали 20 *г* метилдихлорсилана в 100 *мл* бензола и смесь кипятили в течение 2 *ч*. После отделения хлористого натрия и разгонки раствора было выделено 18,2 *г* продукта в виде бесцветной маслянистой жидкости.

Бис-(трифенилсилокси)метилсилан $[(C_6H_5)_3SiO]_2SiHCH_3$. К трифенилсиланоляту натрия, приготовленному из 10,8 *г* трифенилсиланола в 200 *мл* бензола, приливали при комнатной температуре 12 *г* метилдихлорсилана в 50 *мл* бензола и смесь кипятили в течение 3 *ч*. Затем раствор, освобожденный от хлористого натрия, упаривали под вакуумом до $^1/_3$ первоначального объема. Выделившиеся кристаллы повторно перекристаллизовывали из бензола. Было собрано 20,1 *г* (выход 42,5% из расчета на метилдихлорсилан) кристаллического бис-(трифенилсилокси)метилсилана.

Бис-(трифенилсилокси) диметилсилан $[(C_6H_5)_3SiO]_2Si(CH_3)_2$. К раствору трифенилсиланолята натрия, приготовленному из 13,8 *г* трифенилсиланола в 200 *мл* бензола, приливали при охлаждении до 0° 6 *г* диметилдихлорсилана и содержимое кипятили в течение 3 *ч*. По отделении хлористого натрия фильтрат был упарен до половины. Выделившиеся кристаллы перекристаллизовывали из бензола. Было получено 7,6 *г* мелко кристаллического бис-(трифенилсилокси)диметилсилана.

Трис-(трифенилсилокси) метилсилан $[(C_6H_5)_3SiO]_3SiCH_3$. Из 11,5 *г* трифенилсиланола в 200 *мл* бензола был приготовлен трифенилсиланолят натрия. Затем к раствору при комнатной температуре приливали 7,8 *г* метилтрихлорсилана в 50 *мл* бензола и смесь кипятили в течение 3 *ч*. Выделившиеся кристаллы дважды перекристаллизовывали из бензола. Было получено 3,7 *г* мелко кристаллического продукта.

Трифенилэтилдихлордисилоксан $(C_6H_5)_3SiOSiC_2H_5Cl_2$. К раствору трифенилсиланолята натрия, приготовленному из 27,6 *г* трифенилсиланола в 400 *мл* бензола, приливали 30 *мл* этилтрихлорсилана в 100 *мл* бензола. После 3 *ч* кипячения и отделения хлористого натрия фильтрат был подвергнут фракционировке. Было получено 28 *г* продукта, перегоняющегося в виде маслянистой жидкости без разложения.

Трифенилэтилхлордисилоксан $(C_6H_5)_3SiOSiHC_2H_5Cl$. Из 27,6 *г* трифенилсиланола в 400 *мл* бензола был приготовлен трифенилсиланолят натрия. Затем, по добавлении 25 *г* этилдихлорсилана в 100 *мл* бензола, смесь кипятили в течение 3 *ч*. После разгонки фильтрата было получено 21,5 *г* продукта.

Таблица

№ по пор.	Формула соединения	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR*		Содержание Cl в %		Содержание Si в %		Выход в %
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	$(C_6H_5)_3SiOSiCH_3Cl_2$	—	368—372	1,2060	1,575	106,72	107,64	17,9 18,0	18,2	14,0 14,2	14,4	71
2	$(C_6H_5)_3SiOSiHCH_3Cl$	—	356—362	1,1182	1,567	103,73	103,64	9,8 9,9	10,0	15,5 15,6	15,8	64,6
3	$[(C_6H_5)_3SiO]_2SiHCH_3$	170—171	—	—	—	—	—	—	—	13,9 14,0	14,1	42,5
4	$[(C_6H_5)_3SiO]_2Si(CH_3)_2$	155—156	—	—	—	—	—	—	—	13,2 13,4	13,8	49,8
5	$[(C_6H_5)_3SiO]_3SiCH_3$	224—225	—	—	—	—	—	—	—	12,3 12,5	12,9	34,5
6	$(C_6H_5)_3SiOSiC_2H_5Cl_2$	—	370—376	1,1618	1,572	113,68	112,27	17,2 17,3	17,6	13,4 13,6	13,9	69,5
7	$(C_6H_5)_3SiOSiHC_2H_5Cl$	—	365—370	1,1132	1,568	108,44	108,27	9,3 9,5	9,6	15,0 15,2	15,2	58,4
8	$[(C_6H_5)_3SiO]_3SiC_2H_5$	219—220	—	—	—	—	—	—	—	12,1 12,3	12,7	26,0

Трис-(трифенилсилокси)этилсилан $[(C_6H_5)_3SiO]_3SiC_2H_5$. Из 13,8 *г* трифенилсиланола в 200 *мл* бензола был приготовлен трифенилсиланолят натрия. Затем при комнатной температуре было прилито 10 *г* этилтрихлорсилана в 50 *мл* бензола и смесь кипятили в течение 3 *ч*. После отделения хлористого натрия большая часть бензола была вакуумирована. Выделившиеся кристаллы дважды перекристаллизовывали из бензола. Было получено 5,7 *г* продукта, плавящегося без разложения.

ВЫВОДЫ

Впервые синтезировано 8 индивидуальных кислородсодержащих кремнеорганических соединений, часть которых может быть использована для получения высокомолекулярных кремнеорганических полимеров.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
8. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Чугунов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1056.
2. В. С. Чугунов, ЖОХ 27, 494 (1957).

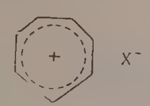
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

Д. Н. КУРСАНОВ, М. Е. ВОЛЬПИН, И. С. АХРЕМ и И. Я. КАЧКУРОВА

ПЕРЕГРУППИРОВКА КУРЦИУСА В РЯДУ ИЗОМЕРНЫХ ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНКАРБОНОВЫХ И НОРКАРАДИЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТ

В 1954 г. было опубликовано сообщение [1] о получении солей циклогептатриенилия (тропилия):



—устойчивого семичленного иона карбония, обладающего ароматическими свойствами. Значительный интерес представляет изучение возможных путей образования иона тропилия из циклогептатриена и его замещенных. Недавно Дьюар и Петтит [2] сообщили, что перегруппировка смеси азидов β-циклогептатриенкарбоновой и норкарадиенкарбоновой кислот, по Курциусу, сопровождается изомеризацией мигрирующего радикала и образованием ионной соли тропилия по схеме: $C_7H_7—CON_3 \rightarrow (C_7H_7)^+ + NCO^- + N_2$. С другой стороны, Джонсон, Лангеман и Тишлер [3] при проведении перегруппировки, по Курциусу, азида α-циклогептатриенкарбоновой кислоты совсем не получили соли тропилия, хотя именно из α-циклогептатриенильного радикала наиболее вероятно образование системы тропилия. К сожалению, в последней работе не выяснено, сохраняется ли строение мигрирующего циклогептатриенильного радикала и не происходит ли его изомеризация с перемещением двойных связей. В связи с противоречивостью литературных данных и важностью решения этого вопроса как для химии новой ароматической системы тропилия, так и для понимания механизма перегруппировки Курциуса, необходимо было более детальное его исследование.

В настоящей работе систематически изучена перегруппировка Курциуса в ряду изомерных α-циклогептатриенкарбоновой (I), (R = COOH), β-циклогептатриенкарбоновой (II) (R = COOH), γ-циклогептатриенкарбоновой (III) (R = COOH) и норкарадиенкарбоновой (IV) (R = COOH) кислот *.

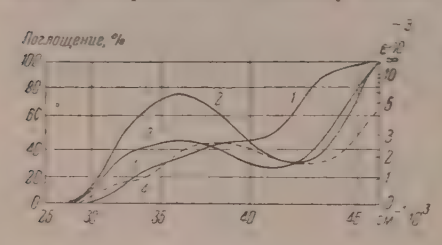
(I)	(II)	(III)	(IV)
(α-ряд)	(β-ряд)	(γ-ряд)	(нор-ряд)

* Названия α,-β,-и γ- являются условными, принятыми в литературе.

Перегруппировка протекает по уравнению общего вида:

$$C_7H_7-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow N_3\end{matrix} \rightarrow C_7H_7-N=C=O+N_2.$$

Известно [4], что α- и нор-системы (I) и (IV) легко изомеризуются с образованием более устойчивой β-системы (II), которая, в свою очередь, способна перегруппировываться в γ-систему (III) с наиболее длинной цепью сопряжения. Поэтому особое внимание уделялось не только во-



Фиг. 1. Спектры поглощения *1* — α-, *2* — β- и *3* — γ-циклогептатриенкарбоновых и *4*—норкарадиенкарбоновой кислот (растворитель — изооктан, концентрация $1\cdot10^{-3}$ *M*)

Фиг. 2. Спектры поглощения хлорангидридов *1* — α-, *2* — γ- циклогептатриенкарбоновых и *3* — норкарадиенкарбоновой кислот (сплошные линии) и амидов *4* — α- циклогептатриенкарбоновой и *5* — норкарадиенкарбоновой кислот (растворитель для хлорангидридов — изооктан, для амидов — этанол; концентрация $1\cdot10^{-3}$ *M*)

просу об образовании при перегруппировке соли тропилия, но и выяснению, не происходит ли изомеризация α-циклогептатриенильного и норкарадиенильного радикалов в производные β- и γ-ряда. С этой целью изучались спектры поглощения полученных соединений в ультрафиолетовой области (25 000 — 50 000 $см^{-1}$).

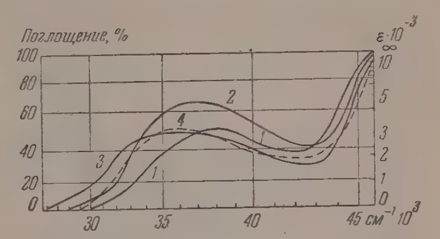
Исходными для получения соответствующих азидов служили индивидуальные α-, β- и γ-циклогептатриенкарбоновые и норкарадиенкарбоновая кислоты. Из всех четырех кислот действием тионилхлорида были синтезированы соответствующие хлорангидриды (I) — (IV), (где R = COCl), а из последних действием NaN_3 получены азиды (I — IV), (где R = CON_3). Кроме того, получены амиды α-циклогептатриенкарбоновой (I), (R = = $CONH_2$) и норкарадиенкарбоновой (IV), (R = $CONH_2$) кислот.

Спектры поглощения исходных циклогептатриенкарбоновых кислот (фиг. 1, таблица) совпадают в основном со спектрами, описанными Грудманом и Оттманом [4], и подтверждают строение этих кислот. Наличие в β- и γ-кислотах сопряжения карбоксила с двумя или тремя двойными связями сказывается в заметном сдвиге максимумов поглощения в длинноволновую область, по сравнению с незамещенным циклогептатриеном (ν_{max} 37 000—38 000 $см^{-1}$, ε_{max} 4.4 $\cdot 10^3$) [5]. Резкое отличие спектра α-циклогептатриенкарбоновой кислоты (I), (R = COOH) и ее производных позволяет легко отличать соединения α-ряда от их изомеров. Как видно из фиг. 2 и таблицы, спектры хлорангидридов и амидов, а также азида на примере (I) (R = CON_3) сохраняют в основном характер спектров соответствующих кислот, что подтверждает отсутствие изомеризации при их получении.

Самостоятельный интерес представляет спектр норкарадиенкарбоновой кислоты (IV), (R = COOH), который оказался сходным со спектрами β- и γ-циклогептатриенкарбоновых кислот и отличным от спектра α-кислоты (фиг. 1). Наличие максимума поглощения при 38 500—39 000 $см^{-1}$ для нор-кислоты может быть объяснено передачей сопряжения трехчлен-

ным циклом, в результате чего образуется сплошная цепь сопряжения с участием C = O - карбоксильной группы и двойных связей цикла. Это объяснение подтверждается данными Истмена и Фримана [6], которые показали, что в дизамещенных циклопропанах трехчленное кольцо имеет хромофорные свойства, аналогично винильной группе, если оно расположено между двумя хромофорами. В нашем случае хромофорами являются все три заместителя у трехчленного цикла. Предположение о сопряжении трехчленного цикла с кратными связями подтверждается также и другими спектроскопическими данными [7], а также дипольными моментами [8] и реакциями [9] производных циклопропана.

При проведении перегруппировки по Курциусу, азидов α-, β- и γ-циклогептатриенкарбоновых кислот (I) —(III), ($R{=}CON_3$) и норкарадиенкарбоновой кислоты (IV), ($R = CON_3$) нагреванием их в бензоле оказалось, что во всех случаях (с удовлетворительным выходом) образуются только ковалентные изоцианаты — жидкости, нерастворимые в воде и растворимые в бензоле, эфире и других неполярных растворителях, дающие характерные реакции обычных органических изоцианатов. Ни в одном случае не было отмечено образования ионной соли тропилия, нерастворимой в бензоле. Попытка проведения такого рода превращений на смеси β-циклогептатриенкарбоновой и норкарадиенкарбоновой кислот, полученной таким же методом, как у Дьюара и Петтита [2], а также проведение для той же смеси последовательных реакций по схеме: $C_7H_7COOH \to C_7H_7COCl \to C_7H_7\,CONHNH_2 \to C_7H_7{-}CON_3 \to C_7H_7NCO$ во всех случаях также дала только ковалентный изоцианат (см. примечание на стр. 1375).



Фиг. 3. Спектры поглощения *1* — α-, *2* — β- и *3* — γ-циклогептатриенилизоцианатов и *4* — норкарадиенилизоцианата (растворитель — изооктан)

Спектры полученных изоцианатов (фиг. 3 и таблица) указывают на то, что при перегруппировке образуются различные соединения, а характер спектров и их сходство со спектрами соответствующих кислот (кроме α-изоцианата) позволяет считать, что в ходе перегруппировки Курциуса не происходит изомеризации мигрирующего радикала. Кривая для α-циклогептатриенилизоцианата (I), ($R = NCO$) сходна с кривой незамещенного циклогептатриена [5].

Более убедительно отсутствие изомеризации в ходе перегруппировки было доказано исследованием полученных из изоцианатов действием аммиака соответствующих производных мочевины.:

$$C_7H_7 - N = C = O + NH_3 \to C_7H_7 - NHCONH_2$$

Полученные α-, β- и γ-циклогептатриенилмочевины (I — III) ($R = NHCONH_2$), и норкарадиенилмочевина (IV), ($R = NHCONH_2$), хорошо кристаллизующиеся, четко плавящиеся вещества, смешанные пробы которых в различных комбинациях дают во всех случаях депрессию температуры плавления, что однозначно указывает на их неидентичность. На отсутствие изомеризации несомненно указывают также и спектры поглощения этих производных мочевины (фиг. 4), сохранившие в случае α-, β- и γ-циклогептатриенильных производных все характерные особенности соответствующих систем. Любопытно, что при переходе от изоцианата к производному мочевины резко изменился характер спектра норкарадиенового производного; поглощение снизилось в 3—4 раза, что связано с от-

Таблица

Спектры поглощения в ультрафиолете производных циклогептатриена и норкарадиена

Заместители R	Система			
	(I) (α-ряд)	(II) (β-ряд)	(III) (γ-ряд)	(IV) (нор-ряд)
—COOH*	Пологая кривая, максимума нет	$\nu_{max} = 36\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 5{,}7 \cdot 10^3$	$\nu_{max} = 36\,300$ $\varepsilon_{max} = 2{,}7 \cdot 10^3$	$\nu_{max} = 38\,500$ $\varepsilon_{max} = 2{,}6 \cdot 10^3$
—COCl*	Максимума нет		$\nu_{max} = 35\,500$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 3{,}5 \cdot 10^3$	$\nu_{max} = 39\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 2{,}8 \cdot 10^3$
—$CONH_2$**	$\nu_{max} = 39\,000$—$40\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 2{,}7 \cdot 10^2$	— —	— —	$\nu_{max} = 39\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 2{,}9 \cdot 10^3$
—CON_3*	Максимума нет	—	—	—
—NCO*	$\nu_{max} = 38\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 3{,}2 \cdot 10^3$	$\nu_{max} = 37\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 4{,}8 \cdot 10^2$	$\nu_{max} = 36\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 3{,}0 \cdot 10^3$	$\nu_{max} = 36\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 3{,}2 \cdot 10^3$
—$NHCONH_2$**	$\nu_{max} = 37\,700$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 2{,}4 \cdot 10^3$	$\nu_{max} = 36\,500$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 7{,}3 \cdot 10^3$	$\nu_{max} = 34\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 5{,}6 \cdot 10^3$	$\nu_{max} = 38\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 0{,}8 \cdot 10^3$
—$NHCONHC_6H_5$**	$\nu_{max} = 40\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon_{max} = 2{,}5 \cdot 10^3$	$\nu'_{max} = 36\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon'_{max} = 15 \cdot 10^3$ $\nu''_{max} = 40\,500$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon''_{max} = 23 \cdot 10^3$	$\nu'_{max} = 32\,000 - 35\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon'_{max} = 8 \cdot 10^3$ $\nu''_{max} = 40\,500$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon''_{max} = 19 \cdot 10^3$	$\nu'_{max} = 33\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon'_{max} = 13 \cdot 10^3$ $\nu''_{max} = 41\,000$ *см*$^{-1}$ $\varepsilon''_{max} = 22 \cdot 10^3$

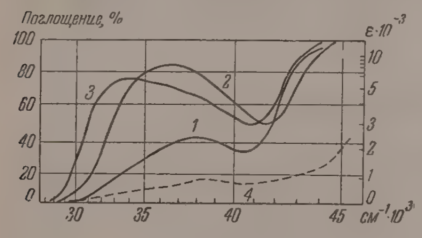
* Растворитель — изооктан. ** Растворитель — этиловый спирт.

сутствием в производной мочевины в радикале R кратной связи, сопряженной с трехчленным циклом.

Действием на изоцианаты анилина были получены также соответствующие производные — N-фенил-N′-циклогептатриенилмочевины (I — III) ($R = NHCONHC_6H_5$) и N-фенил- N′-норкарадиенилмочевины (IV), ($R = NHCONHC_6H_5$):

$$C_7H_7 - N = C = O + C_6H_5NH_2 \rightarrow C_7H_7 - NHCONHC_6H_5.$$

Их спектры поглощения (фиг. 5, таблица) имеют интенсивность на один порядок большую, чем рассмотренные ранее соединения, и имеют



Фиг. 4. Спектры поглощения: *1* — α-, *2* — β- и *3* — γ-циклогептатриенилмочевины и *4* — норкарадиенилмочевины (растворитель-этанол, концентрация $1 \cdot 10^{-3}$ *M*)

Фиг. 5. Спектры поглощения: *1*—*3* N-фенил-N′ α-β- и γ-циклогептатриенилмочевин и *4* — N-фенил -N′-норкарадиенилмочевины (растворитель — этанол, концентрация $11 \cdot 0^{-4}$ *M*)

иной характер кривых поглощения. Сравнение со спектрами фенилмочевины (λ_{max} 41 500 *см*$^{-1}$, $\varepsilon = 16 \cdot 10^3$) и дифенилмочевины ($\lambda_{max}$39 000 *см*$^{-1}$, $\varepsilon = 25 \cdot 10^3$) показывает, что максимум поглощения в области 39 000 — — 42 000 *см*$^{-1}$ связан с присутствием группировки $NHCONHC_6H_5$. Поглощение для β- и γ-циклогептатриенильных производных фенилмочевины в области 30 000 — 37 000 *см*$^{-1}$ соответствует таковому для производных мочевины (фиг. 4); в этой области частот наблюдается закономерное отличие в спектре α-циклогептатриенильного производного. Обращает на себя внимание появление максимума поглощения в районе 33 000 *см*$^{-1}$ в спектре норкарадиенового производного фенилмочевины (IV) ($R = NHCONHC_6H_5$).

Таким образом, свойства полученных изоцианатов, замещенных мочевин и фенилмочевин и их спектры поглощения в ультрафиолете указывают на отсутствие изомеризации при перегруппировке Курциуса мигрирующих 2,4,6-,1,3,6- и 1,3,5-циклогептатриенильных и норкарадиенильных радикалов.

Полученные результаты согласуются с данными изучения перегруппировки, по Курциусу, оптически активных соединений [10]. Во всех случаях при перегруппировке наблюдалось отсутствие рацемизации и сохранение конфигурации мигрирующего радикала. Все это, так же как и данные настоящей работы, подтверждает внутримолекулярный характер перегруппировки Курциуса *.

---

* После направления настоящей работы в печать появилась статья Дьюара и Петтита [11], в которой также изучалась перегруппировка Курциуса в ряду α,-β- и γ-циклогептатриенкарбоновой и норкарадиенкарбоновой кислот: Дьюар и Петтит указывают, что наряду с ковалентным изоцианатом из азида норкарадиенкарбоновой кислоты при некоторых условиях образуется с выходом от 0 до 50% изоцианат тропилия. Тот факт, что α-циклогептатриенкарбоновая кислота не превращается при перегруппировке Курциуса в соль тропилия, Дьюрар и Петтит объясняют тем, что этой кислоте приписывается неправильное строение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходная для последующих синтезов смесь этиловых эфиров β-циклогептатриенкарбоновой и норкарадиенкарбоновой кислот получалась по Бухнеру [12] нагреванием бензола с диазоуксусным эфиром (20 : 1) в ампулах при температуре 135—136° в течение 5 ч. Выход фракции с т. кип. 104—109° (12 *мм*) 40%. Норкарадиенкарбоновая кислота выделялась из смеси в виде амида [2], выход 27%, т. пл. 140°. Литературные данные: т. пл. 141° [2].

Получение из кислот соответствующих хлорангидридов, азидов, изоцианатов, производных мочевины и фенилмочевины во всех случаях проводилось по аналогичным методикам. Ниже более подробно описано получение этих производных на примере α-циклогептатриенкарбоновой кислоты. Для остальных рядов изомеров указаны лишь выходы и константы полученных веществ.

Производные α-циклогептатриенкарбоновой кислоты

α-Циклогептатриенкарбоновая кислота получалась омылением амида норкарадиенкарбоновой кислоты [4], выход 70%. После перекристаллизации из воды, т. пл. 71°. Литературные данные: т. пл. 71° [4].

Хлорангидрид и амид α-циклогептатриенкарбоновой кислоты. Раствор 1,9 *г* α-циклогептатриенкарбоновой кислоты в 10 *мл* хлористого тионила кипятился в течение 45—50 мин. После отгонки хлористого тионила и перегонки получено 2,0 *г* хлорангидрида α-циклогептатриенкарбоновой кислоты; выход 93%, т. кип. 87,5—91° (7 *мм*).

Пропусканием аммиака в эфирный раствор хлорангидрида α-циклогептатриенкарбоновой кислоты получен амид α-циклогептатриенкарбоновой кислоты; выход 75%; т. пл. 124°. Литературные данные: т. пл. 129° [13].

Азид α-циклогептатриенкарбоновой кислоты и 2-4,6-циклогептатриенилизоцианат. К охлажденному до 0° раствору 2,0 *г* хлорангидрида в 25 *мл* ацетона прибавлялся раствор 2 *г* азида натрия в 2,5 *мг* воды. Реакционная смесь при охлаждении льдом тщательно перемешивалась в течение 20—25 *мин*. Затем добавлялось 50 *мл* ледяной воды и выпавшее масло экстрагировалось эфиром. Эфирный раствор, дважды промытый водой, сушился сульфатом магния. После отгонки эфира к остатку добавлялся абсолютный бензол. Разложение азида проводилось при нагревании бензола до кипения. После прекращения выделения азота бензол отгонялся и остаток перегонялся в вакууме. Получено 1,45 *г* 2,4,6-циклогептатриенилизоцианата; выход 84%, т. кип. 67 ° (6 *мм*), n_D^{20} 1,5455. Изоцианат неустойчив на воздухе, легко разлагается и полимеризуется

Найдено %: C 72,23: 71,54: H 5,49: 5,46
C_8H_7ON. Вычислено %: C 72,16: H 5,30

2,4,6-Циклогептатриенилмочевина. Через раствор 0,2010 *г* изоцианата в 3 *мл* абсолютного эфира пропускался ток аммиака. Выпавший осадок отфильтровывался. Получено 0,1520 *г* 2,4,6-циклогептатриенилмочевины, выход 68%. После перекристаллизации из абсолютного бензола т. пл. 126—127°. Вещество растворимо в ацетоне, диоксане, спирте. Нерастворимо в бензоле, изооктане, эфире. Смешанная проба 2,4,6-циклогептатриенилмочевины (α-ряд) и 1,3,6-циклогептатриенилмочевины (γ-ряд) плавится при 109°

Найдено %: C 63,35; 63,75; H 6,84; 6,57
$C_8H_{10}ON_2$. Вычислено %: C 63,97; H 6,71

N-фенил-N′-2,4,6-циклогептатриенилмочевина. К раствору ,4003 *г* изоцианата в 2,5 *мл* абсолютного эфира прибавлялся по каплям избыток анилина. Реакция шла с заметным разогреванием; выпадал осадок производного фенилмочевины, не растворимый в эфире, изооктане, бензоле, хо

лодном спирте, воде. Выход 0,045 *г* (79%). После многократной перекристаллизации из спирта т. пл. 185° (с сильным разложением).

Найдено %: N 12,34; 12,55
$C_{14}H_{14}ON_2$. Вычислено %: N 12,39

Производные β-циклогептатриенилкарбоновой кислоты

Исходный этиловый эфир β-циклогептатриенилкарбоновой кислоты получен нагреванием в вакууме при 150° в течение 6 *ч* смеси этиловых эфиров норкарадиенкарбоновой и β-циклогептатриенкарбоновой кислот [4]; выход 89%; т. кип. 121° при (22 *мм*); 112,2—114,5° (15 *мм*). Литературные данные: т. кип. 115° (15 *мм*) [14].

Щелочным омылением этого эфира [4] получена β-циклогептатриенилкарбоновая кислота; выход 70%; т. кип. 151—155° (12 *мм*); т. пл. 55—56°. Литературные данные: т. кип. 151—154° (12 *мм*); т. пл. 56° [4].

Хлорангидрид β-циклогептатриенкарбоновой кислоты. Из 2,7 *г* β-циклогептатриенкарбоновой кислоты получено 2,75 *г* хлорангидрида; выход 91,7%; т. кип. 95—100° (9 *мм*); 87,5—88,5° (6 *мм*).

1,3,6-Циклогептатриенилизоцианат. Из 0,70 *г* хлорангидрида β-циклогептатриенилкарбоновой кислоты получено 0,51 *г* изоцианата с т. кип. 70,5—72° (10 *мм*); выход 84%

Найдено %: C 72,17; 72,09; H 5,47; 5,41; N 10,82; 10,82
C_8H_7ON. Вычислено %: C 72,16; H 5,30; N 10,52

1,3,6-Циклогептатриенилмочевина. Перекристаллизована из абсолютного бензола, т. пл. 131—132°. Смешанная проба 1, 3, 6-циклогептатриенилмочевины (β-ряд) и 2,4,6-циклогептатриенилмочевины (α-ряд) плавится при 109°. Смешанная проба норкарадиенилмочевины и 1,3, 6-циклогептатриенилмочевины плавится при 126°.

N-фенил-N′-1,3,6-циклогептатриенилмочевина. Перекристаллизована из абсолютного спирта, т. пл. 184° (с разложением).

Найдено %: C 74,40; 74,13; H 6,46; 6,27; N 12,30; 12,18
$C_{14}H_{14}ON_2$. Вычислено %: C 74,30; H 6,23; N 12,39

Производные γ-циклогептатриенкарбоновой кислоты

γ-Циклогептатриенкарбоновая кислота получалась по методу Грундмана и Оттмана [4]; выход 47%; т. кип. 143—145° (6 *мм*); n_D^{16} 1,5610. Литературные данные: т. кип. 103—104° (0,6 *мм*); n_D^{26} 1,5670 [4].

Хлорангидрид γ-циклогептатриенкарбоновой кислоты. Из 1,67 *г* γ-циклогептатриенкарбоновой кислоты получено 1,33 *г* хлорангидрида; выход 70%; т. кип. 79—85° (3 *мм*).

1,3,5-Циклогептатриенилизоцианата. Из 1,33 *г* хлорангидрида получено 1,05 *г* 1,3,5-циклогептатриенилизоцианата; выход 92%; т. кип. 61° (6 *мм*).

1,3,5-Циклогептатриенилмочевина. После двухкратной перекристаллизации из абсолютного бензола 1,3,5-циклогептатриенилмочевина имеет т. пл. 140°. Смешанная проба 2,4,6-(α-ряд) и 1,3,5-циклогептатриенилмочевины (γ-ряд) плавится при 109°. Смешанная проба норкарадиенилмочевины и 1,3,5-циклогептатриенилмочевины плавится при 115—118°.

Найдено %: C 63,94; H 6,68
$C_8H_{10}ON_2$. Вычислено %: C 63,97; H 6,71

N-фенил-N′-1,3,5-циклогептатриенилмочевина имеет после перекристаллизации из абсолютного спирта т. пл. 183—184° (с сильным разложением). Производные γ-ряда особенно неустойчивы: при хранении на воздухе желтеют, константы веществ меняются.

Производные норкарадиенкарбоновой кислоты

Норкарадиенкарбоновая кислота получалась кислым гидролизом ее амида по методу Бухнера [12]; выход 34%; т. кип. 117° (3 *мм*).

Хлорангидрид норкарадиенкарбоновой кислоты. Из 1,90 *г* кислоты получено 1,88 *г* хлорангидрида; выход 87% т. кип. 85—90° (9 *мм*).

Норкарадиенилизоцианат. Из 1,88 *г* хлорангидрида норкарадиенкарбоновой кислоты получено 1,21 *г* изоцианата норкарадиенкарбоновой кислоты; выход 82%; т. кип. 80—85° (13 *мм*).

Норкарадиенилмочевина после перекристаллизации из абсолютного бензола имеет т. пл. 145°. Смешанная проба норкарадиенилмочевины и 1,3,5-циклогептатриенилмочевины (γ-ряд) плавится при 115—118°. Смешанная проба норкарадиенилмочевины и 1,3,6-циклогептатриенилмочевины (β-ряд) плавится при 126°.

Найдено %: C 63,94, H 6,80
$C_8H_{10}ON_2$. Вычислено %: C 63,97; H 6,71

N-фенил-N′-норкарадиенилмочевина имеет после перекристаллизации из абсолютного спирта т. пл. 184° (со значительным разложением).

Спектры поглощения в ультрафиолетовой области снимались на автоматическом спектрофотометре СФ-4 с быстродействующей фотоприставкой конструкции Палициной. Концентрация всех снимаемых веществ кроме производных фенилмочевины $1 \cdot 10^{-3} M$; для производных фенилмочевины $1 \cdot 10^{-4} M$.

ВЫВОДЫ

1. Изучена перегруппировка Курциуса в ряду изомерных β- и γ-циклогептатриенкарбоновых и норкарадиенкарбоновой кислот. Показано, что перегруппировка в изученных условиях протекает без изомеризации мигрирующего углеводородного радикала.
2. Впервые синтезированы 1,3,5-,1,3,6- и 2,4,6-циклогептатриенилизоцианаты, норкарадиенилизоцианат, 1,3,5,- 1,3,6- и 2,4,6-циклогептатриенилмочевины, норкарадиенилмочевины, N-фенил-N′-1,3,5-,1,3,6- и 2,4,6-циклогептатриенилмочевины и N-фенил- N′-норкарадиенилмочевина.
3. Исследованы спектры поглощения в ближней ультрафиолетовой области (25000—50000 $см^{-1}$) 22 производных циклогептатриена и норкарадиена. Показано, что в ряде производных норкарадиена (IV R = COOH, COCl, $CONH_2$, NCO) трехчленный цикл передает сопряжение подобно двойной связи.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
2. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc. **76**, 3203 (1954).
2. M. J. S. Dewar, R. Pettit, Chem. Ind. **1955**, 199.
3. A. W. Johnson, L. Langemann, M. Tisler, J. Chem. Soc. **1955**, 1622.
4. Ch. Grundmann, G. Ottmann, Ann. **582**, 163 (1953).
5. W. E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc. **75**, 297 (1953).
6. R. H. Eastman, S. K. Freeman, J. Am. Chem. Soc. **77**, 6642 (1955).
7. J. M. Klotz, J. Am. Chem. Soc. **66**, 88 (1946).
8. M. T. Rogers, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **68**, 843 (1946); **69**, 2544 (1947).
9. R. C. Fuson, F. N. Baumgartner, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3255 (1948).
10. J. Kenyon, D. P. Young, J. Chem. Soc. **1941**, 263; L. W. Jones, E. S. Wallis, J. Am. Chem. Soc. **48**, 169 (1926).
11. M. J. S. Dewar, R. Pettit, J. Chem. Soc. **1956**, 2021.
12. E. Buchner, Th. Curtuis, Ber. **18**, 2379 (1885).
13. E. Buchner, Ber. **30**, 634 (1897).
14. E. Buchner, F. Lingg, Ber. **31**, 402 (1898).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 11

Е. Н. РОСТОВСКИЙ, А. Н. БАРИНОВА и А. И. ВОЛКОВА

О СИНТЕЗЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ИЗОМАСЛЯНОЙ, ИЗОВАЛЕРИАНОВОЙ И КАПРОНОВОЙ КИСЛОТ

В последние годы сложные виниловые эфиры привлекают внимание исследователей, в особенности в связи с изучением образования на их основе привитых полимеров [1] и свойствами отдельных сополимеров [2,3]. Но виниловые эфиры различных карбоновых кислот, кроме винилацетата, изучены еще мало. Некоторые из них были синтезированы нами впервые. Изучение отдельных мономеров одного и того же гомологического ряда представляет интерес, так как свойства их, а также свойства полученных из них полимеров могут значительно изменяться в зависимости от строения.

Для получения сложных эфиров различными исследователями был применен ряд реакций: взаимодействие карбоновой кислоты с ацетиленом в жидкой фазе (преимущественно под давлением) [2, 4 — 7], парофазно-гетерогенно-каталитический способ [8 — 10], ацидолиз винилацетата [11 — 14] или простых виниловых эфиров [15] или же ацилирование энольной формы ацетальдегида [16, 17]. Жидкофазный синтез из ацетилена в присутствии ртутного катализатора, согласно имеющимся указаниям [4], применим только для низших алифатических кислот, что подтверждалось также и в наших опытах. Так, например, взаимодействие ацетилена с изомасляной кислотой в условиях обычного жидкофазного процесса без давления (катализатор — фосфорнокислая ртуть в количестве 4%, температура реакции 60—98°) протекает очень медленно: выход винилового эфира через 4 *ч* составлял ~3%.

В этих же условиях присоединение ацетилена к уксусной или муравьиной кислотам происходит весьма энергично. Малая активность изомасляной кислоты, очевидно находится в связи со свойствами комплекса ацетилена с катализатором: его стабильностью, растворимостью и т. д. Для получения ряда сложных виниловых эфиров из ацетилена и кислот Реппе применил повышенные давления и температуры, в качестве катализаторов — цинковые или кадмиевые соли [4, 7]. Переэтерификация (ацидолиз) винилацетата карбоновыми кислотами в присутствии ртутных катализаторов, впервые предложенная Туссен и Мак-Доуэл [11], нашла широкое применение в цитированных выше работах [12, 14].

Ранее нами, совместно с Ушаковым и Арбузовой [8—10], был изучен парофазный гетерогенно-каталитический метод синтеза винилацетата и нескольких других сложных виниловых эфиров. Нами было выяснено, что термостабильность карбоновой кислоты, развитие реакции образования этилиденовых эфиров и некоторые другие побочные процессы лимитируют в различной мере степень полезного превращения той или иной из примененных кислот.

Мы пришли также к выводу [10], что механизм жидкофазной реакции ацетилена с кислотами и гетерогенно-каталитического синтеза можно рассматривать с единой точки зрения (образование комплекса ацетилена с катализатором, разложение его кислотой с различной скоростью в зависимости от температуры и других условий реакции). В настоящей работе

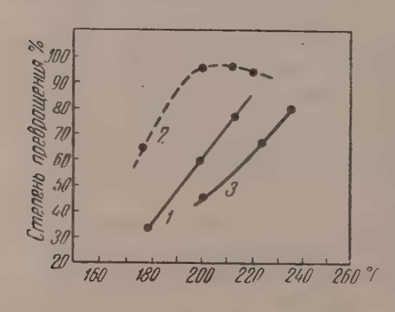
мы рассматриваем синтезы сложных виниловых эфиров изомасляной, изовалериановой и капроновой кислот двумя способами: парофазным гетерогенно-контактным и методом ацидолиза винилацетата. Эту последнюю реакцию мы считаем нужным сопоставить с жидко- и парофазными способами получения сложных виниловых эфиров, так как для ацидолиза применимы близкие условия и те же ртутные катализаторы, характерные для взаимодействия ацетилена с кислотами. Кроме того, мы учитывали взгляды, высказанные Адельманом [12] на механизм ацидолиза винилацетата. По его мнению, эта реакция отлична от переэтерификации и ее механизм заключается в диссоциации винилацетата в присутствии катализатора на уксусную кислоту и ртутно-ацетиленовый комплекс, взаимодействующий, в свою очередь, с кислотами.

Проводя опыты синтеза с изомасляной, изовалериановой и капроновой кислотами, мы хотели также выяснить степень развития побочных процессов и целесообразность применения той или иной методики синтеза для разных кислот. С этой точки зрения нами были проведены также опыты по выявлению степени развития реакции прямого присоединения кислоты к винильной связи.

Исследования взаимодействия нескольких карбоновых кислот с олефиновыми углеводородами, проведенные Завгородним [18], показали, что на кинетику этой реакции оказывает сильное влияние, кроме характера катализатора, также строение кислоты и растворителя. При обработке псевдобутилена уксусной кислотой в присутствии катализатора — эфирата фтористого бора с красной окисью ртути Завгородним наблюдалось, например, наличие максимума выхода эфира: дальнейшее нагревание приводило к уменьшению выхода 1,2-диметилэтилацетата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез винилового эфира изомасляной кислоты. Парофазный синтез винилизобутирата осуществлялся в аппаратуре, аналогичной применявшейся ранее [8—10]; ацетилен из баллона после дополнительной очистки и сушки поступал в стеклянный испаритель, обогреваемый ультратермостатом. Соотношение ацетилена к кислоте контролировалось по температуре паров перед контактным аппаратом и составляло в приведенных ниже опытах приблизительно 20 *мол* ацетилена на 1 *мол* изомасляной кислоты. В час поступало 30 *л* ацетилена. Время пребывания реагентов в зоне катализатора ~3,5 *сек*. Температура в контактном пространстве измерялась термопарами в двух точках: при входе на контакт и в середине длины слоя. Из газового потока отбирались аспиратором пробы на анализ (кислотность, омыление, непредельность). Продукт реакции собирался в последовательно поставленные приемники, охлаждаемые до — 20° и до —78°. Собранный в приемник продукт анализировался, очищался промыванием разбавленным раствором соды и водой с последующей сушкой и ректификацией. Катализатор приготовлялся нанесением изомасляннокислого цинка на активированный уголь и содержал 20% цинкизобутирата.



Фиг. 1. Парофазный синтез винилизобутирата: 1 — превращение в процентах на пропущенную изомасляную кислоту; 2 — на израсходованную изомасляную кислоту; 3 — на пропущенную н.масляную кислоту

Результаты опытов, проведенных при различных температурах, приведены на фиг. 1. По оси ординат отложены значения количества обра-

зовавшегося эфира, установленные анализами конденсата. Кривая *1* характеризует скорость образования эфира при различных температурах, кривая *2* соответствует реальному выходу винилизобутирата с учетом непрореагировавшей, уловленной в конденсате изомасляной кислоты. На кривой *3* приведены сравнительные данные для н. масляной кислоты. Следует отметить, что на кривой *2* заметен максимум (для температур ~200—210°), причиной которого, по нашим представлениям [10], является уменьшение выхода винилизобутирата вследствие побочных реакций, ускоряющихся при дальнейшем повышении температуры: ускорение образования этилиденового эфира с последующим его разложением, усиление роли прямого распада кислоты.

Приведенные результаты опытов показывают, что винилизобутират может быть получен парофазным гетерогенно-контактным путем с весьма высокой степенью превращения кислоты. Реакция протекает несколько медленнее, чем с уксусной кислотой. Так, например, при 200° с уксусной кислотой конверсия близка к 100%, а для изомасляной кислоты она составляет 62%. Масляная кислота реагирует, как показывает диаграмма, медленнее, чем изомасляная, что связано, вероятно с увеличением толщины адсорбционной пленки, в соответствии с меньшей упругостью паров кислоты нормального строения. Для очистки винилового эфира изомасляной кислоты продукт реакции был промыт, высушен хлористым кальцием и разогнан в небольшой колонке.

Получение винилизобутирата путем ацидолиза винилацетата проводилось нами при невысокой температуре, примененной ранее в ряде случаев Адельманом [12].

Для синтеза изомасляного эфира было взято 1,2 *мол* изомасляной кислоты, шестикратное количество винилацетата, 2% уксуснокислой ртути (от веса изомасляной кислоты) и 0,5% серной кислоты. Реакционная смесь была оставлена при 30° на 24 *ч*, затем прибавлен уксуснокислый натрий для нейтрализации минеральной кислоты. После фильтрации реакционная смесь была подвергнута фракционированной перегонке. Для этой цели была использована насадочная колонка с длиной рабочей части 25 *см*, снабженная головкой неполной конденсации (охлаждаемый водой микрохолодильник). Флегмовое число было ~5. Было выделено 36,3 *г* фракции, кипящей при 104°, т. е. ~27% от теорет. Содержание эфира, определенное бромированием, было равно 99,8%.

Результат приведенного выше опыта дает основание сделать вывод о том, что винилизобутират может без трудностей получаться наряду с парофазным методом также и путем ацидолиза винилацетата, хотя и с меньшим полезным превращением введенной в реакцию изомасляной кислоты.

Физические свойства винилизобутирата: т. кип. 56° (135 *мм*); 104° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4056; d_4^{20} 0,8915; найдено MR 31,405; вычислено MR 31,095. Винилизобутират легко полимеризуется в присутствии перекисных инициаторов, образуя твердый, бесцветный полимер с температурой стеклования, определенной в приборе Марея [19], равной ~15°.

Виниловый эфир изовалериановой кислоты был получен нами впервые. Синтез осуществлялся парофазным путем. Экспериментальные условия были аналогичны описанным выше для изомасляной кислоты. Соответственно меньшей упругости паров изовалериановой кислоты температура в испарителе была повышена до 84°. Температура при входе паров на контакт составляла 204—207°, в середине длины слоя катализатора ~240°. Молекулярное соотношение ацетилена к кислоте и длительность контактирования были такими же, как в случае изомасляной кислоты. По анализу собранного конденсата выход винилизовалерата составлял ~73% на пропущенную кислоту и ~93% на израсходованную.

Сырой винилизовалерат после промывания и высушивания разгонялся в небольшой колонке с регулируемой флегмой. Температура кипения ви-

нилового эфира изовалериановой кислоты 128,5° (760 *мм*); 50° (39 *мм*); n_D^{20} 1,414; d_4^{20} 0,8863; найдено *MR* 36,012, вычислено *MR* 35,713.

Найдено %: C 65,56; 65,24; H 9,52; 9,54
$C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: C 65,58; H 9,36

При нагревании в присутствии перекиси бензоила винилизовалериановый эфир быстро полимеризуется. Температура стеклования полимера ~9°.

Получение винилкапроната проводилось нами различными путями: 1) ацидолизом винилацетата при температуре 30 и 75—80°; 2) парофазным катализом. Условия ацидолиза аналогичны описанным выше. В табл. 1 приведены результаты этих опытов.

Таблица 1

№ опыта	Количество: винилацетата в *мол*	Количество: капроновой кислоты в *мол*	Количество: уксусно-кислой ртути, в % от веса капроновой кислоты	Количество: серной кислоты, в % от веса капроновой кислоты	Температура реакции в °C	Выход в % от теорет.
1	2,4	0,4	3,4	0,32	78—80	35
2	2,4	0,4	3,44	0,5	78—80	39
3	4,6	0,775	2,0	0,5	30	67

В табл. 1 выход эфира указан по анализу конденсата после разгонки сырого продукта. Выделенный повторными ректификациями продукт содержал по анализу бромированием 83,0% винилкапроната. Трудность очистки вызывалась, очевидно, наличием значительных количеств этилиденовых эфиров, в особенности этилидендиацетата, образующегося при взаимодействии выделившейся во время реакции уксусной кислоты с винилацетатом.

Парофазный гетерогенно-каталитический синтез винилового эфира капроновой кислоты осуществлялся нами в условиях, близких к описанным ранее. Катализатор содержал 15,7% цинк-капроната на активированном угле. Длительность контактирования, так же как и в ранее указанных парофазных опытах, была 3,5 *сек.* Продукт катализа поступал в систему приемников, охлаждаемых последовательно холодильной смесью из снега с поваренной солью, а далее твердой углекислотой. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

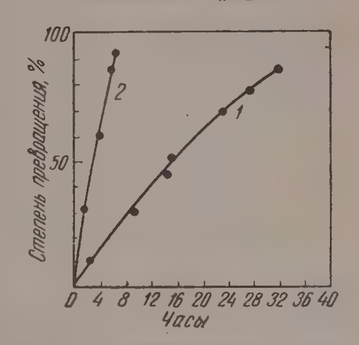
№ опыта	Температура в °C: в испарителе	Температура в °C: в зоне контакта, при входе на контакт	Температура в °C: в зоне контакта, в середине длины слоя	Соотношение: ацетилен / кислота в *мол*	Длительность опыта в часах	Выход в % от теорет.: на пропущ. кислоту	Выход в % от теорет.: на израсходован. кислоту
1	117	199—201	250	23 : 1	8,5	74,0	
2	112	211—214	250—260	30,6 : 1	10,3	68,4	83,8
3	114	191—193	240—241	25 : 1	11,5	85	90,4

Выходы подсчитаны по анализу конденсата. Дальнейшая обработка продуктов, собранных при охлаждении (−15 и −70°), проводилась раздельно.

Конденсат из первых приемников содержал по анализу 84,8% винилкапронового эфира и 11,8% кислоты (в расчете на капроновую). Продукт был промыт 0,5 *N* раствором щелочи и подвергнут разгонке под вакуумом в насадочной колонке, снабженной головкой неполной конденсации.

Фракция, содержащая по анализу ~100% винилкапроната [т. кип. 51—52° (9 *мм*)], была выделена в количестве ~ 97% от имевшейся во взятом в очистку продукте.

Конденсат из второго приемника содержал значительные (~20%) количества ацетальдегида и ~70% винилкапроната. Присутствие ацетальдегида служит, по нашему мнению, доказательством проявления в данных условиях побочной реакции — образования этилиденового эфира, который не может являться устойчивым в зоне парофазного катализа. Выделение чистого эфира путем разгонки из этих конденсатов также не встретило трудностей.



Фиг. 2. Взаимодействие винилацетата с уксусной кислотой: *1*— катализатор фосфат ртути (2%); *2* — сернокислая ртуть (0,5%)

Винилкапроновый эфир, полученный из главных фракций путем дополнительной ректификации, имел следующие показатели: т. кип. 37° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4220; d_4^{20} 0,8870; найдено *MR* 40,68, вычислено *MR* 40,33. Полимер винилкапроната—мягкий, резиноподобный, клейкий, температура его стеклования ~ —15°.

При ацидолизе винилацетата может происходить образование различных этилиденовых эфиров. Для установления возможной скорости образования этилиденовых эфиров в условиях ацидолиза нами были поставлены опыты по непосредственной обработке винилацетата уксусной кислотой в присутствии ртутного катализатора (сернокислой и фосфорнокислой окисной ртути). Скорость реакции устанавливалась по количеству израсходованного винилацетата. Температура реакции 75— 80°. Результаты этих опытов, приведенные на фиг. 2, показывают, что присоединение кислоты может идти со значительной скоростью.

Как видно из фиг. 2, реакция присоединения кислоты по двойной связи может заметно уменьшить количество образующегося при ацидолизе винилового эфира.

Нами был проведен также ацидолиз винилацетата бензойной и некоторыми другими ароматическими кислотами при 75—80°. Условия в этих опытах были аналогичны указанным для капроновой кислоты. Выход винилового эфира бензойной кислоты составлял 44—50%.

В табл. 3 сопоставлены результаты опытов по синтезу винилизобутирата, винилизовалерата и капроната. Для сравнения приведены также соответствующие показатели для винилбензоата, условия парофазного синтеза которого описаны нами в предыдущей статье [10].

Таблица 3

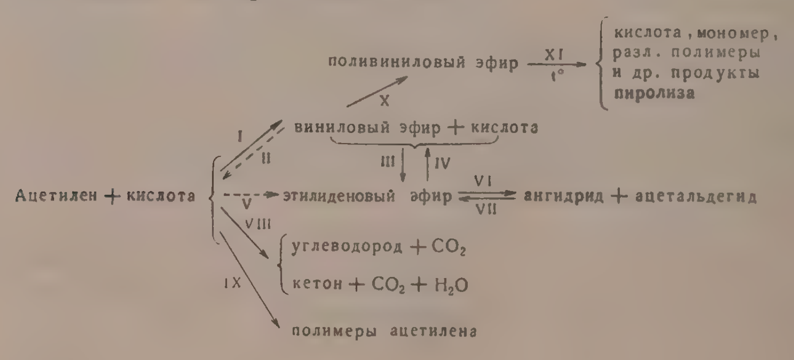
№ опыта	Исходная кислота	Метод синтеза и выход винилового эфира в %			
		ацидолиз винилацетата при		взаимодействие с ацетиленом	
		30°	75—80°	жидкофазное (без давления)	гетерогенно-каталитическое
1	Изомасляная	27,0	—	3	86
2	Изовалериановая	—	—	—	73
3	Капроновая	67,0	35—39	—	70—84
4	Бензойная	44—50	—	—	90

В табл. 3 выходы указаны в расчете на введенную в реакцию или пропущенную при гетерогенном катализе кислоту. На израсходованную кислоту выходы достигали в парофазном синтезе соответственно для изомасляной кислоты 95%, для изовалериановой 93%, капроновой 90% от теорет.

Результаты опытов дают возможность сделать заключение о том, что парофазный способ позволяет получать более высокую степень полезного превращения и упрощает очистку мономера. Температура реакции при парофазном катализе должна быть более высокой в случае применения кислот с меньшей упругостью пара. Можно сделать также вывод, что для синтеза винилового эфира капроновой кислоты, а также вероятно и его ближайших гомологов, с большим количеством атомов углерода, наиболее целесообразным способом получения является гетерогенно-контактный синтез из ацетилена и кислоты, позволяющий избегать наличия примеси этилиденовых эфиров, значительно усложняющих очистку мономера, и получать виниловый эфир с весьма высокими показателями.

Метод ацидолиза винилацетата, несмотря на развитие при этом нескольких параллельных процессов, вполне пригоден для препаративного получения различных сложных виниловых эфиров и может иметь значение, в особенности для синтеза эфиров высококипящих кислот.

В рассмотренных примерах синтеза сложных виниловых эфиров основными факторами побочных процессов, определяющими конечный результат, являлись: термостабильность кислоты (для парофазного способа) и реакция образования этилиденовых эфиров, получающая, как видно было выше из фиг. 2, значительное развитие в условиях ацидолиза со ртутным катализатором. Учитывая результаты указанных выше опытов, а также ранее опубликованные экспериментальные материалы по реакции с бензойной и некоторыми другими кислотами [10], мы считаем, что общая схема возможных в рассматриваемом широком температурном интервале процессов может быть представлена схемой:



В схеме приведены основные процессы; в ней не отмечено наличие комплексов с катализатором, промежуточное образование которых в настоящее время не вызывает сомнений.

Разные направления реакций получают развитие в примененных условиях в зависимости, в первую очередь, от различия значений энергии активации и соответствующего температурного коэффициента. Реакции частично необратимы вследствие их консекутивности. Повышение температуры ускоряет образование винилового эфира, вместе с тем усиливаются направления образования этилиденового эфира (реакции III, V) и его распада (VI). Повышение активности катализатора также увеличивает скорости направлений I, III, V, замедление процесса — явно способствует реакции VIII. Термостабильность ингредиентов при температуре

реакции (кинетика термораспада) является одним из наиболее существенных факторов, определяющих суммарный эффект реакции. Взаимодействие ангидрида с ацетальдегидом имеет место лишь при невысоких температурах.

Способ ацидолиза винилацетата мы можем включить, в известной мере, в общую приведенную выше схему основных и побочных процессов, в особенности, если учесть цитированные выше взгляды Адельмана [12] на механизм реакций ацидолиза.

В рассмотренных разных методах синтеза роль катализатора принципиально близка: образование соответствующего комплекса с ацетиленом и дальнейший распад его в условиях реакции под влиянием третьего, введенного в реакцию компонента (в данных случаях карбоновых кислот, или избыточного ацетилена). Применение в качестве катализаторов солей различных металлов — ртути, цинка, кадмия и др. — вызывает, как мы полагаем, различия в характере активации молекулы ацетилена — по π-связи или по связи С — Н. Этим определяется, в свою очередь, развитие некоторых побочных процессов, например полимеризации ацетилена, во втором из этих случаев.

Образование металлических производных ацетилена путем замещения водорода в его молекуле является проявлением этой его реакционноспособности. Дальнейшее взаимодействие ацетиленидов с ацетиленом, в соответствующих условиях, ведет к появлению полимеров ацетилена, в частности, так называемого купрена:

Ацетиленид + ацетилен → (винилацетилен и дивинилацетилен) → купрен и другие полимеры ацетилена.

Купрен в настоящее время должен рассматриваться как представитель пространственных зернисто-пористых полимеров (ω-полимер). Подобные полимеры наблюдались различными исследователями при полимеризации и сополимеризации диолефиновых, а иногда и моновинильных производных [20, 21].

ВЫВОДЫ

1. Гетерогенно-каталитическим парофазным методом синтезированы из ацителена и соответствующих кислот винилизобутират, винилизовалерат и винилкапронат. Установлено, что при этом полезное превращение кислоты может достигать 90—95% от теорет. в расчете на израсходованную и 70—90% на введенную в реакцию кислоту. Виниловый эфир изовалериановой кислоты описывается в этой работе впервые.

2. Показано, что винилизобутират может удовлетворительно получаться, наряду с парофазным способом, также методом ацидолиза винилацетата.

3. Выяснено, что для синтеза винилового эфира капроновой кислоты а также, вероятно, ближайших его гомологов с бо́льшим количеством атомов углерода, наиболее целесообразным способом получения является гетерогенно-каталитический, позволяющий избежать наличия примеси этилиденовых эфиров, значительно усложняющих очистку винилкапроната.

4. Опыты по обработке винилацетата уксусной кислотой в присутствии ртутного катализатора показали, что реакция присоединения может происходить при этом со значительной скоростью.

5. Высказаны соображения о побочных процессах, определяющих целесообразность использования метода по степени полезного превращения и возможности выделения сложного винилового эфира в чистом виде.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
18. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Smets, A. Hertoghe, Makromol. Chem. 17, 189 (1956).
2. L. Craig, R. Kleinschmidt, E. Miller, J. Wilkinson, R., Davis, C. Montross, W. Port, Ind. Eng. Chem. 47, 1702 (1955).
3. W. Port, E. Jordan, J. Hansen, D. Swern, J. pol. Sci. 9, 493 (1952).
4. K. Ziegler, Prâparative org. Chem., Wiesbaden, 1948, стр. 123.
5. H. Hopff, H. Lüssi, Makromol. Chem. 18/19, 227 (1956).
6. Ю. С. Залькинд, М. Айзикович, Б. Вовси и А. Иванов, Труды Лен. хим. технол. ин-та 2, 210 (1933).
7. W. Reppe, Герм. пат. 588352 (1933).
8. С. Н. Ушаков, Е. Н. Ростовский и И. А. Арбузова, ЖПХ, 13, 1629 (1940).
9. С. Н. Ушаков, И. А. Арбузова и Е. Н. Ростовский, ЖПХ 20, 1013 (1947).
10. Е. Н. Ростовский и А. Н. Баринова, ЖПХ 27, 1101 (1954).
11. W. Tousaint, L. MacDowel, Ам. пат. 2299862 (1942).
12. R. Adelman, J. Org. Chem. 14, 1057 (1949).
13. Сб. Синтезы орг. препаратов, М., 1953, 4, стр. 123.
14. T. Asahara, M. Tomita, J. oil. Chem. Soc. Japan 1, 76 (1952); C. Abs. 47, 3232 (1953).
15. М. Ф. Шостаковский, Б. И. Михантьев и Н. К. Овчинников, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 556.
16. M. Jeanny, Rev. gen. mat. plast. 1937, № 4, 325,
17. А. М. Сладков, и Г. С. Петров, ЖОХ 24, 450 (1954).
18. С. В. Завгородний, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», М., 1955, стр. 878.
19. А. И. Марей, Сб. «Химия и физико-химия высокомолек. соед.» М., 1952, стр. 274.
20. А. И. Праведников, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», М., 1955, стр. 331.
21. R. Houwink, Chemie u. Technologie der Kunststoffe, T. I, Leipz., 1954, стр. 208.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. Э. ГОРЕМЫКИН и П. А. КРЮКОВ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ НАТРИЯ ПРИ ПОМОЩИ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА С НАТРИЕВОЙ ФУНКЦИЕЙ

Работы Никольского и его школы [1—4] по теории стеклянного электрода, в частности, исследование Шульцем [2] стеклянных электродов с натриевой функцией (НСЭ), создали предпосылки для их применения с аналитической целью. Эти возможности нашли подтверждение в дополнительных исследованиях устойчивости и воспроизводимости потенциалов НСЭ [5] и предварительных результатах их применения при определении концентрации $Na^{\cdot}$ в природных водах [6].

Для точного определения $Na^{\cdot}$ при помощи НСЭ важным является установление возможности измерения как активностей, так и коэффициентов активностей ионов $Na^{\cdot}$, хотя известно, что строгое термодинамическое значение имеют только средние соответствующие величины электролитов. Для измерения a_{Na}, на основании работ Харнеда [7] и Тейлора [8], было условно принято, что $\gamma_{Na^{\cdot}} = \gamma_{Cl'} = \gamma_{\pm NaCl}$ в разбавленных растворах NaCl. Справедливость этого допущения в определенной степени подтверждается измерениями э. д. с. (E) элементов

$$\text{Стеклянный электрод} \mid \text{Раствор NaCl } (m) \parallel \underset{\text{нас.}}{KCl} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (I)$$

$$Ag \mid AgCl \mid \text{Раствор NaCl } (m) \parallel \underset{\text{нас.}}{KCl} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (II)$$

$$\text{Стеклянный электрод} \mid \text{Раствор NaCl } (m) \mid AgCl \mid Ag \qquad (III)$$

при различных моляльностях (m) стандартных растворов NaCl (табл. 1). При графическом изображении результатов измерений E элементов I и II, как функций $-\lg a_{Na^{\cdot}}$ и $-\lg a_{Cl'}$, соответственно, прямые имеют в данном интервале концентраций равные углы наклона.

Таблица 1

Измерения E элементов в стандартных растворах

m_{NaCl} в элементе	E элементов			ΔE элементов		
	I	II	III	I	II	III
0,1	+0,0433	—0,0467	—0,0024	0,0161	0,0161	0,0322
0,05	+0,0272	—0,0628	—0,0356	0,0383	0,0382	0,0765
0,01	—0,0111	—0,1010	—0,1121	0,0169	0,0170	0,0339
0,005	—0,0280	—0,1180	—0,1460			

Для оценки возможности измерения активностей ионов при помощи элементов с жидкостным соединением исследованы смеси растворов NaCl и $CaCl_2$ с постоянной ионной силой $\mu = 0,1$. Расчет активностей производился на основании измерений E элементов в исследуемых растворах по уравнениям, составленным на основании калибровочных измерений в стандартных растворах NaCl.

Данные табл. 2 показывают, что элементы с жидкостным соединением могут быть применены для измерения эмпирических активностей ионов, а также, что величины $\gamma_{Na^{\cdot}}$ и $\gamma_{Cl'}$ остаются одинаковыми в данных растворах с постоянной ионной силой совпадают с величиной $\gamma_{\pm NaCl}$.

В природных водах обычно присутствуют как ионы Cl', так и ионы SO_4'', поэтому мы попытались сравнить $\gamma_{Na^{\cdot}}$ в растворах Na_2SO_4 с величинами $\gamma_{Na^{\cdot}}$ в растворах NaCl в широком интервале ионных сил.

Таблица 2

Коэффициенты активности в смесях растворов NaCl и $CaCl_2$

№ опыта	Состав смеси		$\gamma Na^{\cdot}$	$\gamma Cl'$	$\gamma \pm NaCl$
	m_{NaCl}	m_{CaCl_2}			
1	0,08998	0,003337	0,780	0,780	0,780
2	0,07499	0,008335	0,779	0,780	0,779
3	0,04998	0,01667	0,780	0,778	0,778
4	0,02500	0,02500	0,779	0,778	0,778

Из табл. 3 следует, что ионную силу, несколько меньшую, чем $\mu = 0{,}05$, можно считать границей для растворов NaCl и Na_2SO_4, до которой величины $\gamma_{Na^{\cdot}}$ не зависят от состава растворов, а только от ионной силы. В смесях растворов NaCl и Na_2SO_4 расхождение между величинами $\gamma_{Na^{\cdot}}$ в смеси и растворе NaCl при $\mu = 0{,}05$ будет

Таблица 3

Величины $\gamma Na^{\cdot}$ в растворах Na_2SO_4

№ опыта	$m_{Na_2SO_4}$	μ раствора Na_2SO_4	$\gamma Na^{\cdot}$ найдено в растворе Na_2SO_4	$\gamma Na^{\cdot}$ принято в растворе NaCl	Отклонение от принятого в %
1	0,03333	0,1	0,736	0,778	—5,4
2	0,01666	0,05	0,813	0,823	—1,1
3	0,006666	0,02	0,877	0,875	+0,2
4	0,003333	0,01	0,904	0,904	±0,0
5	0,001666	0,005	0,929	0,929	±0,0
6	0,000666	0,002	0,951	0,953	—0,2
7	0,000333	0,001	0,966	0,966	±0,0

еще меньшим, чем в чистых растворах. Поэтому для природных хлоридно-сульфатных вод независимость величин $\gamma_{Na^{\cdot}}$ от состава можно практически распространить до ионной силы $\mu = 0{,}05$. Для расчетов $\gamma_{Na^{\cdot}}$ при величинах $\mu \leqslant 0{,}05$ мы использовали уравнение

$$\lg \gamma_{Na^{\cdot}} = -\frac{0{,}506\sqrt{\mu}}{1 + 1{,}316\sqrt{\mu}} + 0{,}0521\mu, \qquad (1)$$

примененное Харнедом [9] для вычисления $\gamma_{\pm NaCl}$. При расчете ионных сил природных вод достаточно использовать результаты сокращенного анализа воды. Концен-

Таблица 4

Результаты определения концентрации $Na^{\cdot}$ в природных водах при помощи стеклянного электрода

№ пробы	Ионная сила воды	$\frac{Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}}{Na^{\cdot}}$	$\frac{SO_4''}{Cl' + HCO_3'}$	Концентрация $Na^{\cdot}$ в *мг-экв/л*		Разница в %
				по стеклянному электроду	цинкуранил-ацетатным методом	
1	0,2473	0,5	0,3	130,50	129,80	+0,5
2	0,0362	2,0	0,9	8,91	8,73	+2,1
3	0,5330	6,0	0,9	163,70	165,20	—0,9
4	0,0478	<0,1	0,1	42,56	42,37	+0,5
5	0,0505	0,3	0,5	32,12	31,48	+2,0
6	0,0209	2,4	0,0	3,67	3,60	+2,0
7	0,0891	2,2	6,0	9,16	9,26	—1,1
8	0,0884	1,7	5,0	14,31	14,39	—0,6
9	0,1415	0,9	7,0	27,51	27,22	+1,2
10	0,1998	1,6	36,0	25,46	24,97	+2,0

трация ионов Na· при потенциометрическом методе их определения рассчитывалась по уравнению

$$c_{Na^\cdot} = \frac{a_{Na^\cdot}}{\gamma_{Na^\cdot}}.$$

Результаты определения Na· потенциометрическим методом сопоставлялись с результатами цинкуранилацетатного метода [10], который принят за стандартный (табл. 4).

Некоторые пробы разбавлялись дистиллированной водой (проба № 1 — в 10 раз, № 3 — в 20 раз, № 7 и 8 — в 2 раза, № 9 — в 3 раза, № 10 — в 4 раза). Среднее отклонение от стандартного метода составляет около $\pm 2,0\%$.

Данный метод применим к водам, имеющим pH>6; более кислые воды нейтрализуются газообразным аммиаком в присутствии индикатора — нейтрального красного. В исследуемых водах отношение эквивалентов $\frac{Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}}{Na^{\cdot}}$ не должно превышать 6.

ВЫВОДЫ

Показана возможность определения концентрации ионов в природных водах при помощи стеклянного электрода с натриевой функцией.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
10. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, ЖФХ 27, 724 (1953).
2. М. М. Шульц, Уч. зап. ЛГУ, № 169, серия хим. наук, вып. 13, 80 (1953).
3. Н. П. Исакова, Автореферат кандидатской диссертации, Изд. ЛГУ, 1953.
4. Н. В. Пешехонова, Автореферат кандидатской диссертации, Изд. ЛГУ, 1953
5. В. Э. Горемыкин, Гидрохимические материалы, 26, 218 (1957).
6. П. А. Крюков, М. М. Шульц и В. Э. Горемыкин, Гидрохимические материалы, 24, 23 (1955).
7. H. S. Harned, J. Phys. Chem. 30, 433 (1926).
8. P. B. Taylor, J. Phys. Chem. 31, 1478 (1927).
9. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛМ, 1952.
10. П. А. Крюков и Е. Д. Коларова, Почвоведение, № 12, 388 (1936).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА и В. Н. ДРОЗД

О МАГНИЙОРГАНИЧЕСКОМ СОЕДИНЕНИИ СЕЛЕНОФЕНА

До настоящего времени не описано магнийорганическое соединение селенофена, тогда как подобное соединение тиофена C_4H_3SMgX известно и довольно широко используется в целом ряде синтезов. В 1939 г. Умезава [1] в своей работе по ацилированию селенофена отметил, что магнийорганическое соединение селенофена не удается получить. Металлирование ядра селенофена фениллитием проведено Юрьевым и Садовой [2].

В связи с изучением тетраарилборных солей и исследованием возможности течения реакции борофторида калия с RMgX в гетероциклическом ряду, нами были предприняты попытки получения йодистого α-селененилмагния. Оказалось, что это металлоорганическое соединение образуется в эфирном растворе из α-йодселенофена и магния при использовании бромистого этилена как сопроводителя реакции. Йодистый α-селененилмагний реагирует с CO_2, бензофеноном, давая соответственно α-селенофенкарбоновую кислоту и дифенил-α-селененилкарбинол; с борофторидом калия протекает реакция:

$$KBF_4 + C_4H_3Se\text{—}MgJ \rightarrow KB(\text{—}C_4H_3Se)_4$$

с образованием тетра(α-селененил)боркалия, по свойствам напоминающего аналогичное соединение тиофена [3]. Тетра-(α-селененил)боркалий осаждает из водных растворов ионы рубидия и более полно ионы цезия и четвертичного аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Селенофенкарбоновая кислота. К 1 *г* магния (100% избыток) в небольшом количестве абсолютного эфира прибавлено несколько капель бромистого этилена. После того как реакция началась в течение 20 *мин* по каплям добавлен эфирный раствор 5,5 *г* α-йодселенофена. Если реакция начинала затихать, снова добавлялось несколько капель бромистого этилена. Затем реакционная смесь 30 *мин* нагрета на водяной бане, охлаждена и вылита на твердую углекислоту, разложена 10%-ной HCl; водный слой экстрагирован эфиром. Эфирный слой обработан 10%-ным раствором едкого натра. Щелочной раствор промыт эфиром и подкислен 25%-ной HCl. При охлаждении раствора выпала α-селенофенкарбоновая кислота. Водный раствор экстрагирован эфиром, эфирная вытяжка высушена Na_2SO_4 и эфир отогнан. Получено дополнительно некоторое количество α-селенофенкарбоновой кислоты. Общий выход 0,94 *г* (25% от теорет.). Кислота перекристаллизована из воды; т. пл. 118—119°. Смешанная проба с заведомо известной α-селенофенкарбоновой кислотой депрессии точки плавления не дала.

Дифенил-α-селененилкарбинол. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 6,9 *г* α-йодселенофена и 1,3 *г* магния (100% избыток), добавлен при охлаждении льдом эфирный раствор 4,9 *г* бензофенона. Реакционная смесь разложена разбавленной HCl; эфирный слой несколько раз промыт водой и высушен над Na_2SO_4. Затем эфир отогнан, образовавшееся темно-коричневое масло закристаллизовалось при добавлении петролейного эфира. Кристаллы отфильтрованы и промыты петролейным эфиром; т. пл. 119—120°. Выход 1,6 *г* (19% от теорет.) дифенил-α-селененилкарбинола. После перекристаллизации из водного спирта т. пл. 122—123° (с разложением)

Найдено %: C 64,98; 65,16; H 4,62; 4,46
$C_{17}H_{14}OSe$. Вычислено %: C 65,18; H 4,50

Тетра-(α-селененил)боркалий. Реактив Гриньяра, приготовленный из 25,5 *г* α-йодселенофена (получен из свежеперегнанного селенофена и использован тотчас после перегонки в вакууме) и 4,8 *г* магния, слит с остатков магния в суспензию 2,7 *г* KBF_4 в абсолютном эфире. Реакционная смесь встряхивалась в течение 15—20 *мин*. Реакция сопровождалась выделением тепла. Смесь расслаивалась на два слоя. По прекращении выделения тепла осадок отфильтрован (фильтр № 1), промыт несколько раз абсолютным эфиром. Для очистки от KBF_4 осадок растворен в нитрометане. К профильтрованному раствору добавлен абсолютный эфир, при этом выпал тетра(α-селененил)боркалий; выход 1,4 *г* (11% считая на KBF_4)

Найдено %: C 33,51; 33,38; H 2,36; 2,32
$C_{16}H_{12}Se_4BK$. Вычислено %: C 33,70; H 2,12

Тетра(α-селененил)боркалий — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в ацетоне, нитрометане; труднее — в воде; не растворимые в эфире и бензоле.

Тетра-(α-селененил)боррубидий. При добавлении раствора RbCl к водному раствору 0,2 *г* тетра-(α-селененил)боркалия в 45 *мл* воды выпадает в осадок тетра-(α-селененил)боррубидий. После фильтрования, промывания водой и высушивания в эксикаторе над P_2O_5 получено 0,17 *г* соли.

Найдено %: C 31,15; 31,01; H 1,98; 2,03
$C_{16}H_{12}Se_4BRb$. Вычислено %: C 31,18; H 1,96

Если к фильтрату добавить раствор CsCl или $(CH_3)_4NCl$, то выпадают осадки соответствующих солей.

Тетра-(α-селененил)борцезий. При добавлении раствора CsCl к водному раствору тетра-(α-селененил)боркалия выпадает в осадок тетра-(α-селененил)борцезий. После фильтрования, промывания водой и высушивания над P_2O_5 получается вещество со следующим анализом:

Найдено %: C 29,18; 29,08; H 1,92; 2,04
$C_{16}H_{12}Se_4BCs$. Вычислено %: C 28,95; H 1,82

Если к фильтрату добавить раствор $(CH_3)_4NCl$, то осадок не образуется, что указывает на более полное осаждение ионов цезия тетра-(α-селененил)боранионом по сравнению с осаждением ионов рубидия.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что магнийорганическое соединение селенофена удается получить из α-йодселенофена и магния при использовании бромистого этилена как сопроводителя реакции.

2. Йодистый α-селененилмагний с борофторидом калия образует тетра(α-селененил)боркалий. Описаны аналогичные соли рубидия и цезия.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 6. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Umezawa, C. 1939, II, 3821; Bull. Chem. Soc. Japan. 14, 155 (1939).
2. Ю. К. Юрьев и Н. К. Садовая, ЖОХ 26, 3154 (1956).
3. В. А. Сазонова, Э. П. Серебряков и Л. С. Ковалева, ДАН 113, № 6, 1295 (1957).

В. П. Глушкова и К. А. Кочешков

ТАЛЛИРОВАНИЕ ДИБЕНЗОФУРАНА *

Как нами впервые показано [1] таллирование анизола или тиофена при помощи солей органических кислот трехвалентного таллия приводит к таллийорганическим соединениям класса $ArTlX_2$ в отличие от данных американских авторов [2], ранее получивших на примере таллирования дибензофурана треххлористым таллием с выходом 9% хлористый ди-(4-дибензофурил)таллий, т. е. соединение класса Ar_2TlX. В исследованных нами случаях[1] выходы достигали 44—88% при гораздо меньшей продолжительности реакции (5—40 *мин* вместо пяти с лишним часов) и при значительно более низких температурах.

Представляло поэтому существенный интерес сравнить поведение дибензофурана по отношению к солям органических кислот и к галоидным солям трехвалентного таллия. Нами было показано, что таллирование дибензофурана (несмотря на избыток последнего в реакции) протекает по уравнению

$$C_{12}H_8O + Tl(OOCR)_3 \rightarrow C_{12}H_7O{-}Tl(OOCR)_2 + RCOOH \quad (1)$$

и приводит с выходом 50% к диизобутирату 2-дибензофурилталлия, т. е. как обычно в наших случаях, к классу $ArTlX_2$. Возможно, что образование Ar_2TlCl (Гильман) есть результат диспропорционирования вследствие жестких условий реакции. Другим интересным моментом является то, что таллирование идет в положение 2, а не 4, как это описали Гильман и Эботт [2] в своих опытах с применением треххлористого таллия. Доказательством того является образование при действии на диизобутират йода 2-йоддибензофурана (т. пл. 111°) [3], а не 4-йоддибензофурана [2] с т. пл. 69—72°. Кроме того, полученный нами йоддибензофуран был превращен обычным путем (через магнийорганическое соединение) в соответствующую карбоновую кислоту с т. пл. 252—253° (по литературным данным температура плавления 2-дибензофуранкарбоновой кислоты 247—247° [4], температура плавления 4-дибензофуранкарбоновой кислоты 209—210° [5]).

Такое вступление таллия в положение пара по отношению к кислороду отвечает сделанному нами ранее наблюдению [1], что при таллировании анизола образуется диизобутират параанизилталлия. В других случаях металлирования дибензофурана «арсенирование» [6] идет в пара-положение, однако «литирование» [7] и «меркурирование» [5] в положение орто по отношению к кислороду.

Мы превратили диизобутират 2-дибензофурилталлия в соответствующий бис-монохлорацетат (анализ на таллий и хлор).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Таллирование дибензофурана. 4,65 *г* триизобутирата таллия нагрето с 3 *г* дибензофурана (избыток) до 110°. Реакционная смесь сначала вся расплавляется, затем вновь затвердевает. После нагревания в течение 2 *ч* охлажденный продукт реакции обрабатывался смесью бензола и петролейного эфира и отсасывался для удаления избытка дибензофурана. После дополнительного промывания на фильтре той же смесью получено

---

* [Структурная формула дибензофурана с нумерацией положений 1, 2, 3, 4, O] (Нумерация, принятая в Chemical Abstracts).

3,9 *г* (50%) вещества с т. пл. 201—202° и после кристаллизации из дихлорэтана т. пл. 206—207°

Найдено %: Tl 38,44; 37,31
$C_{20}H_{21}TlO_5$. Вычислено %: Tl 37,43

Диизобутират дибензофурилталлия — белое кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе; оно очень хорошо растворимо в пиридине, значительно хуже — в хлороформе, бензоле и дихлорэтане; плохо растворимо в метаноле, ацетоне, четыреххлористом углероде и этилацетате на холоду, несколько лучше — при нагревании; плохо растворимо в этиловом спирте (слабый алкоголиз); не растворимо в эфире, петролейном эфире и воде.

Получение 2-йоддибензофурана из диизобутирата дибензофурилталлия. К 10,9 *г* (0,02 *мол*) диизобутирата дибензофурилталлия, суспендированного в 150 *мл* хлороформа, прибавлено 5,08 *г* (0,02 *мол*) йода. Смесь оставлена до следующего дня; за это время все переходит в раствор (окраска сохраняется). Хлороформ удаляется, остаток перекристаллизовывается один раз из метанола (с добавлением угля) и три раза из петролейного эфира. Температура плавления после последних двух кристаллизаций неизменна (110,5—111°), температура плавления 2-йоддибензофурана 112° [3], температура плавления 4-йоддибензофурана 69—72° [2].

Получение 2-карбоксидибензофурана из 2-йоддибензофурана. Полученный в предыдущем опыте 2-йодбензофуран был превращен обычным путем в эфирной среде с добавлением небольшого количества бромистого этила и йода в соответствующее магнийорганическое соединение. После карбонизации смесью твердой двуокиси углерода и эфира дальнейшей обычной обработки, очищения чрез натриевую соль полученная карбоновая кислота перекристаллизована трижды из спирта с добавлением угля. После последних двух кристаллизаций температура плавления неизменна 252—253° (температура плавления 2-карбоксидибензофурана 246—247° [4]; температура плавления 4-карбоксибензофурана 209—210° [5]).

Получение бисмонохлорацетата 2-дибензофурилталлия из диизобутирата 2-дибензофурилталлия. К 0,93 *г* (0,002 *мол*) диизобутирата дибензофурилталлия в 70 *мл* метанола прибавлено 1,1 *г* (0,002 *мол*) монохлоруксусной кислоты в 3 *мл* того же растворителя. Реакционная смесь отфильтрована от мути, большая часть растворителя удалена испарением. Получено 0,64 *г* белого кристаллического вещества с т. пл. 186—187° (с разложением).

Найдено %: Tl 36,18; 36,24; Cl 12,71; 13,00
$C_{16}H_{11}TlO_5Cl_2$. Вычислено %: Tl 36,49; Cl 12,74

Бисмонохлорацетат 2-дибензофурилталлия плохо растворим в обычных органических растворителях, за исключением метанола, в котором растворим очень хорошо. Вследствие трудностей, связанных с кристаллизацией, анализ дан на неперекристаллизованное вещество.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в отличие от данных американских авторов (Гильман) таллирование дибензофурана при помощи триизобутирата таллия приводит к классу $ArTlX_2$ (а не к Ar_2TlX).

2. Показано, что таллирование идет в пара-, а не в орто-положение по отношению к кислороду.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Глушкова и К. А. Кочешков, ДАН 103, 615 (1955). Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1186, 1193.
2. H. Gilman, R. K. Abbott, J. Am. Chem. Soc. 65, 122 (1943).
3. H. Gilman, G. W. Brown, W. G. Bywater, W. Kirtpatrick, J. Am Chem. Soc. 56, 2473 (1934).
4. F. Mayer, W. Krieger, Ber. 55, 1659 (1922).
5. H. Gilman, V. Young, J. Am. Chem. Soc. 56, 1416 (1934).
6. B. F. Skiles, C. S. Hamilton, J. Am. Chem. 59, 1006 (1937).
7. К. А. Кочешков, и Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия и калия, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 70.

А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ и Д. КОМАНИЧ

СИНТЕЗ β-ХЛОР- И β, β-ДИХЛОРВИНИЛАЛКИЛДИХЛОРСИЛАНОВ

Ранее нами [1] был разработан метод синтеза β-хлорвинилтрихлорсилана ($ClCH = CHSiCl_3$) дегидрохлорированием β,β-дихлорэтилтрихлорсилана каталитическими количествами хлористого алюминия. В настоящем исследовании были найдены оптимальные условия синтеза $ClCH = CHSiCl_3$ и получены его алкил- и алкоксипроизводные, в том числе дифункциональный (у атома кремния) β-хлорвинилэтилдихлорсилан.

β,β-Дихлорвинилтрихлорсилан ($Cl_2C = CHSiCl_3$) был получен Агри [2] пирогенетической конденсацией при 550° трихлорсилана с трихлорэтиленом. Развивая этот метод, мы обнаружили, что трихлорэтилен можно конденсировать так же и с алкилдихлорсиланами, что является весьма простым путем синтеза дихлордиалкилсиланов с функциональными группами в алкильной цепи

$$Cl_2C = CHCl + HSiRCl_2 \rightarrow Cl_2C = CHSiCl_2R + HCl,$$

где $R = CH_3$ и C_2H_5.

О протекании реакции по указанному уравнению и о положении атомов хлора позволяет судить совпадение физических свойств β,β-дихлорвинилтриэтилсиланов, полученных как Агри [2], так и нами

$$Cl_2C{=}CHCl \left[\begin{array}{l} \xrightarrow{HSiCl_3} Cl_3SiCH = CCl_2 \\ \xrightarrow[C_2H_5SiHCl_2]{} C_2H_5Cl_2SiCH{=}CCl_2 \end{array} \right] \xrightarrow{C_2H_5MgBr} (C_2H_5)_3SiCH = CCl_2.$$

Как моно-, так и дихлорвинилалкилдихлорсиланы, вероятно, представят практический интерес. В одном из патентов [3] упоминается, что полисилоксаны с хловинильными радикалами обладают повышенной адгезией и могут применяться в производстве стеклотекстолитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Хлорвинилтрихлорсилан $ClCH{=}CHSiCl_3$. В однолитровую колбу, снабженную дефлегматором и нисходящим холодильником с оканчивающимся приемником, помещено 511 *г* β,β-дихлорэтилтрихлорсилана [1] и 1 *г* хлористого алюминия. В системе создается водоструйным насосом вакуум ~140 *мм*. Подогревание содержимого колбы сопровождается энергичным газовыделением (HCl), продолжающимся ~30 *мин*, после чего начинается быстрая перегонка жидкости при 120*мм*. Когда $^2/_3$ содержимого колбы перегналось, добавлено еще 0,5 *г* $AlCl_3$. К концу перегонки вакуум и нагревание увеличиваются так, чтобы вся жидкость перегналась досуха. В колбе остается черная затвердевшая пена 4,5 *г*. Собрано 421 *г* конденсата, при ректификации которого на колонке получено от 100 до 133° 3 *г*; β-хлорвинилтрихлорсилана получено 340,5 *г*; т. кип. 133—134°. Выход 79%, или на вступивший в реакцию β,β-дихлорэтилтрихлорсилан 85%. Далее промежуточной фракции 134—170° получено 30 *г*. Исходного $Cl_2CHCH_2SiCl_3$ возвращено 37 *г*; т. кип. 173—176°; в остатке 4,5 *г*.

Повторение опыта с 375 *г* β,β-дихлорэтилтрихлосилана, но с однократным вначале реакции добавлением 1 *г* $AlCl_3$, приводит к 64,6%-ному выходу $ClCH = CHSiCl_3$ или 80% на вступивший в реакцию β,β-дихлорэтилтрихлорсилан.

β,β-Дихлорвинилметилдихлорсилан $Cl_2C{=}CHSi(CH_3)Cl_2$. Смесь, состоящая из 412 *г* трихлорэтилена и 360 *г* метилдихлорвилана, пропускалась через стеклянную трубку (диаметр 25 *мм*, длина 700 *мм*), нагретую в трубчатой электропечи до 560°±10°. Скорость пропускания — капля в секунду. Конденсата получено 583 *г*, перегонкой которого на колонке выделено 20 *мл* CH_3HSiCl_2, 28 *мл* $SiCl_4$, 70 *мл* CH_3SiCl_3, 128 *мл* $Cl_2C = {=}CHCl$ и 130 *мл* (183 *г*) $Cl_2C{=}CHSi(CH_3)Cl_2$; т. кип. 164°, выход 27,8%. Тяжелые остатки в колбе весят 62 *г*. Проведение подобной реакции при 600° дает выход 16% β,β-дихлорвинилметилдихлорсилана.

β,β-Дихлорвинилэтилдихлорсилан $Cl_2C{=}CHSi(C_2H_5)Cl_2$. Пропускание смеси трихлорэтилена (967 *г*) с этилдихлорсиланом (967 *г*) при ~520°±10° (при прочих равных условиях предыдущего опыта) привело к получению β,β-дихлорвинилэтилдихлорсилана с выходом 12%; т. кип. 186—188°.

β-Хлорвинилтриэтоксисилан $ClCH{=}CHSi(OC_2H_5)_3$. К смеси, состоящей из 36 *г* абсолютного этанола, 61 *г* пиридина и ~200 *мл* эфира, добавляется при размешивании и охлаждении 50 *г* β-хлорвинилтрихлорсилана. На следующий день выпавший белый осадок отфильтрован и промыт эфиром. Фильтрат после отгонки эфира перегнан под вакуумом. Получено 32 *г* β-хлорвинилтриэтоксисилана, т. кип. 76,5—77°(5 *мм*); выход 56%. Аналогичным образом синтезировались соединения № 7 и 9, представленные в таблице.

Таблица

№№ по пор.	Формула соединений	Выход в %	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*		Найдено в %				Вычислено в %			
						найдено	вычислено*	C	H	Si	Cl	C	H	Si	Cl
1	$CH_3Cl_2SiCH=CCl_2$	27,8	163,8(752,1)	1,4893	1,4056	43,14	43,77	16,45; 16,20	1,69; 1,69	13,90; 13,71	67,58; 67,59	17,15	1,92	13,37	67,54
2	$C_2H_5Cl_2SiCH=CCl_2$	12	187,2 (740)	1,4930	1,3485	48,28	48,28	21,30; 21,35	2,70; 2,73	12,60; 12,45	—	21,44	2,69	12,53	63,31
3	$(CH_3)_3SiCH=CCl_2$	60	143,3 (744)	1,4605	1,0380	44,67	44,51	35,63; 35,74	6,06; 6,10	16,28; 16,46	41,71; 41,71	35,50	5,91	16,57	42,01
4	$(CH_3)_2C_2H_5SiCH=CCl_2$	40	32 (3)	1,4680	1,0331	49,28	49,02	39,30; 39,45	6,58; 6,60	15,25; 15,15	—	39,34	6,60	15,33	38,71
5	$CH_3(C_2H_5)_2SiCH=CCl_2$	60,5	60,5 (4)	1,4740	1,0348	53,55	53,53	41,07; 41,40	6,75; 6,91	15,79; 15,62	—	39,34	6,55	15,30	—
6	** $(C_2H_5)_3SiCH=CCl_2$	56	64 (3,5)	1,4786	1,0368	57,73	58,04	45,45; 45,67	7,76; 7,84	13,21; 13,09	33,25; 33,19	45,50	7,58	13,27	33,65
7	$(C_2H_5)(C_2H_5O)_2SiCH=CCl_2$	68,5	71,8 (3,5)	1,4512	1,0945	59,85	59,8	39,60; 39,65	6,50; 6,65	11,60; 11,75	—	39,50	6,63	11,54	29,15
8	$C_2H_5Cl_2SiCH=CHCl$	32	162,8 (752)	1,4739	1,2254	43,44	43,35	25,50; 25,22	3,84; 3,82	14,75; 14,90	25,50; 25,22	25,33	3,69	14,78	56,20
9	$(C_2H_5)(C_2H_5O)_2SiCH=$ $=CHCl$	46	71,5 (5)	1,4305	0,9936	54,64	54,87	46,06; 46,04	8,56; 8,57	13,40; 13,60	—	46,03	8,21	13,45	—
10	$(C_2H_5)_3SiCH=CHCl$	73	191,5 (751)	1,4637	0,9145	53,29	53,11	54,30; 54,25	9,80; 9,75	15,90; 16,00	—	54,35	9,69	15,89	20,05
11	$(C_2H_5O)_3SiCH=CHCl$	56	76,5 (5)	1,4200	1,0212	55,69	55,75	43,18; 43,28	7,75; 7,65	12,45; 12,49	14,04; 14,34	42,76	7,57	12,47	15,18

* Вычислено на основании величин групповых рефракций.

** Литературные данные: т. кип. 97—99° (14 мм); n_D^{20} 1,4780 [2].

β-Хлорвинилтриэтилсилан $ClCH=CHSi(C_2H_5)_3$ К C_2H_5MgBr, полученному в 250 *мл* эфира из 22 *г* Mg и 120 *г* BrC_2H_5, добавлено при размешивании и охлаждении 49 *г* β-хлорвинилтрихлорсилана. Далее эфир из колбы отогнан, а остаток нагревался на кипящей водяной бане 8 *ч*. После возвращения эфира содержимое разложено водой. Перегонка эфирного слоя после осушки его $CaCl_2$ дала 32 *г* β-хлорвинилтриэтилсилана; т. кип. 191,5—192° (751 *мм*); выход 73%. В аналогичных условиях синтезировались соединения № 3—6, представленные в таблице. Вещество № 8, естественно, водой в процессе синтеза не обрабатывалось, а отфильтровывалось от магниевых солей.

ВЫВОДЫ

Разработан простой метод синтеза β,β-дихлорвинилалкилдихлорсиланов и получены их алкил- и алкоксипроизводные.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 550
2. C. L. Agre, J. Am. Chem. Soc. 71, 300 (1949); 74, 3895 (1952).
3. J. Bjorksten, L. L. Vaeger, J. E. Henning, Ind. Eng. Chem. 46, 1632 (1954).

В. Н. ДОЛГОВ и Н. Ф. ОРЛОВ

СИНТЕЗ ТЕТРАКИС-[ТРИАЛКИЛ(АРИЛ)СИЛОКСИ]ТИТАНОВ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Синтезу полимерных титанкремнеорганических соединений посвящен ряд работ [1—5], но мономерные титанкремнеорганические соединения почти не освещены в литературе. Первое мономерное титанкремнеорганическое соединение — тетракис-(триметилсилокси)титан было получено с выходом 18% в 1955 г. [6] по реакции триметилсиланола с четыреххлористым титаном в присутствии аммиака. Позже это же соединение было синтезировано реакцией триметилсиланолята натрия с четыреххлористым титаном. Недавно нами было показано, что тетракис-[триалкил(арил)силокси] титаны могут быть получены реакцией переэтерификации алкилортотитанатов триалкил-(арил)силанолами в присутствии каталитических количеств металлического натрия [7].

В настоящей работе описывается новый метод синтеза тетракис-[триалкил(арил)силокси]титанов $(R_3SiO)_4Ti$, основанный на реакции триалкил-(арил)силанолов с четыреххлористым титаном в присутствии азотистых оснований (диметиланилин, пиридин и т. п.) как акцепторов хлористого водорода.

$$4R_3SiOH + Ti \xrightarrow{\text{основание}} (R_3SiO)_4Ti$$

Выход продукта составляет 40—95%.

Синтезированные по этому методу тетракис-[триалкил(арил)силокси]титаны представляют собой бесцветные жидкости или кристаллы с камфарным запахом, растворимые в органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез тетракис-(метилдиэтилсилокси)титана. К охлажденному до 0° раствору 28,5 *г* (0,24 *мол*) метилдиэтилсиланола, т. кип. 64° (30 *мм*); n_D^{20} 1,4204; d_4^{20} 0,8503 в 60 *мл* бензола в присутствии 18,3 *г* (0,235 *мол*) пиридина медленно прибавляется раствор 11,4 *г* (0,06 *мол*) четыреххлористого титана в 15 *мл* бензола. После того как весь раствор четыреххлористого титана был добавлен, реакционную смесь нагревали в течение 1 *ч* при 70—80°. Охлажденная реакционная смесь была отфильтрована и фильтрат после отгонки растворителя перегонялся в вакууме. Было получено 12,0 *г* (38,8%) тетракис-(метилдиэтилсилокси)титана $[CH_3(C_2H_5)_2SiO]_4Ti$ с т. кип. 186° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4565; d_4^{20} 0,9248

Найдено %: Si 21,50; 21,22; Ti 9,43; 9,75
$C_{20}H_{52}Si_4O_4Ti$. Вычислено %: Si 21,61; Ti 9,27

Синтез тетракис(триэтилсилокси)титана. 1. В присутствии пиридина. Из 53,0 *г* (0,4 *мол*) триэтилсиланола, т. кип. 75° (24 *мм*); n_D^{20} 1,4340; d_4^{20} 0,8645; 30,6 *г* (0,39 *мол*) пиридина в 10 *мл* бензола при добавлении 19 *г* (0,1 *мол*) четыреххлористого титана в 15 *мл* бензола в аналогичных условиях получено 26 *г* (45,5% от теорет.) тетракис-(триэтилсилокси)титана $[(C_2H_5)_3SiO]_4Ti$; т. кип. 227—230° (7 *мм*); т. пл. 95—97°

Найдено %: Si 19,33; 19,43; Ti 8,52; 8,20
$C_{24}H_{60}Si_4O_4Ti$. Вычислено %: Si 19,61; Ti 8,36

2. В присутствии диметиланилина. Тетракис-(триэтилсилокси)-титан был получен аналогичным образом из 26,4 *г* (0,2 *мол*) триэтилсиланола и 9,5 *г* (0,05 *мол*) четыреххлористого титана в присутствии 23,6 *г* (0,196 *мол*) диметиланилина. Выход продукта составил 23 *г* (89,5%); т. кип. 195—198° (4 *мм*); т. пл. 93—95°.

Синтез тетракис-(трифенилсилокси)титана. 16,9 *г* (0,06 *мол*) трифенилсиланола и 2,84 *г* (0,015 *мол*) четыреххлористого титана в 60 *мл* бензола в присутствии 4,6 *г* (0,06 *мол*) пиридина образуют тетракис-(трифенилсилокси)титан, который был выделен после разложения хлоргидрата пиридина 5%-ным раствором KOH. Собрано 17 *г* (96,5%) мелкокристаллического осадка. После перекристаллизации из кипящего ортоксилола продукт имел т. пл. ~480°

Найдено %: Si 9,50; 9,41; Ti 4,42; 4,23
$C_{72}H_{60}Si_4O_4Ti$. Вычислено %: Si 9,76 Ti 4,16

ВЫВОДЫ

1. Разработан синтез тетракис-[триалкил(арил)силокси]титанов по реакции триалкил(арил)силанолов с четыреххлористым титаном в присутствии азотистых оснований.
2. Получены и охарактеризованы три тетракис-[триалкил(арил)силокси]титана.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
26.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Boyd, Ам. пат. 2716656 (1955); Р. Ж. Хим. 44978 (1955); Англ. пат. 728751 1955; С. А. 49, 12878 (1955).
2. H. G. Gulledge, Ам. пат. 2512058 (1950); С. А. 44, 8698 (1950).
3. M. Kronstein, Ам. пат. 2680723 (1954); С. А. 49, 16463 (1955).
4. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, и К. Н. Хрусталева, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 798.
5 К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева и В. Г. Дулова, ДАН 112, 1050 (1957).
6. W. D. English, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 77, 170 (1955).
7. Н. Ф. Орлов и Б. Н. Долгов, автор. заявка № 574246/23 от 8 июня 1957 г.

С. Н. БОРИСОВ, М. Г. ВОРОНКОВ и Б. Н. ДОЛГОВ

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ТРИАЛКИЛСИЛАНОВ

Каталитические превращения триалкилсиланов практически не изучены. Имеется лишь указание, что при кипячении $(C_3H_7O)_3SiH$ с 60 мол.% $AlCl_3$ образуется 20% $(C_3H_7O)_4Si$ [1]. Предполагалось также [2], что восстановление $(CH_3)_3SiCl$ алюминийборгидридом протекает по схеме:

$$6\,(CH_3)_3SiCl + 2Al(BH_4)_3 \rightarrow 6\,(CH_3)_3SiH + 3B_2H_6 + 2AlCl_3.$$

Тем не менее продукт, принятый первоначально за триметилсилан, оказался трехкомпонентной смесью, что авторы отнесли за счет вторичной реакции:

$$2(CH_3)_3\,SiH \xrightarrow{AlCl_3} (CH_3)_2\,SiH_2 + (CH_3)_4\,Si.$$

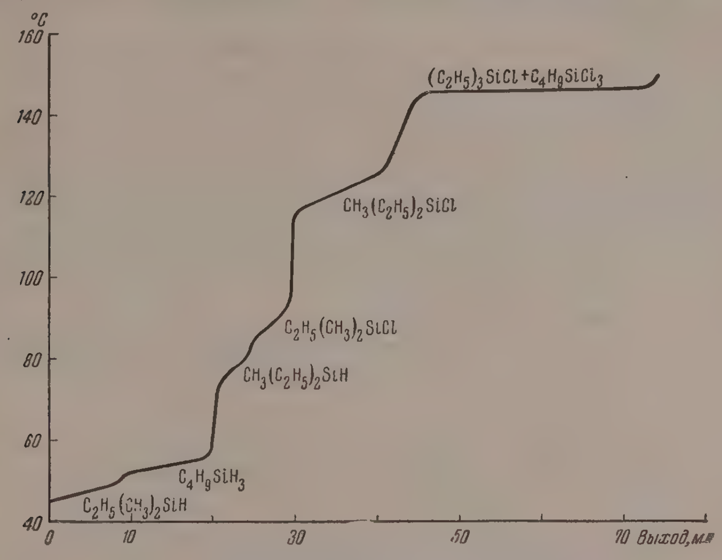
Однако взаимодействие индивидуального $(CH_3)_3SiH$ с $AlCl_3$ исследовано не было.

Недавно нами была описана реакция восстановления алкилгалогенсиланов триэтилсиланом [3]:

$$R_nSiX_{4-n} + (4-n)\,(C_2H_5)_3SiH \xrightarrow{AlCl_3} R_nSiH_{4-n} + (4-n)\,(C_2H_5)_3\,SiX. \quad (1)$$

В случае бутилтрихлорсилана, в частности, с почти количественным выходом были получены n-$C_4H_9SiH_3$ и $(C_2H_5)_3SiCl$. Ожидалось, что при замене триэтилсилана другими

триалкилсиланами реакция пойдет аналогичным образом. Однако взаимодействие n-$C_4H_9SiCl_3$ с $CH_3(C_2H_5)_2SiH$ в присутствии 1,3 мол.% безводного $AlCl_3$ протекало более сложно (см. фигуру), продукты реакции содержали, помимо н.бутилсилана и метилдиэтилхлорсилана, значительные количества $C_2H_5(CH_3)_2SiH$ и $(C_2H_5)_3SiCl$, а также $C_2H_5(CH_3)_2SiCl$. Это привело нас к выводу, что исходный метилдиэтилсилан лишь час-



Кривая разгонки продуктов реакции n-$C_4H_9SiCl_3$ с метилдиэтилсиланом в присутствии 1,3 мол.% $AlCl_3$

тично вступает в реакцию восстановления, в большей мере диспропорционируясь под влиянием $AlCl_3$:

$$2\,CH_3(C_2H_5)_2SiH \rightarrow C_2H_5(CH_3)_2SiH + (C_2H_5)_3SiH. \quad (2)$$

Такому превращению, очевидно, способствует низкая температура кипения $C_2H_5(CH_3)SiH$ (46°), благодаря чему он удаляется из зоны реакции, тогда как образующийся триэтилсилан (т. кип. 108°) вступает в реакцию сопряженного гидрирования — галогенирования, превращаясь в $(C_2H_5)_3SiCl$ (т. кип. 147°). Таким образом, в данном случае перегруппировка не затрагивает связь Si — H. В то же время индивидуальный метилдиэтилсилан неожиданно реагировал иначе:

$$4CH_3(C_2H_5)_2SiH \xrightarrow{4\text{ мол. \% }AlCl_3} 2C_2H_5(CH_3)_2SiH + $$
$$+ (C_2H_5)_2SiH_2 + (C_2H_5)_4Si. \quad (3)$$

Естественно было отнести образование ди- и тетраэтилсилана за счет диспропорционирования образующегося первоначально по схеме (2) триэтилсилана при продолжительном воздействии на него все возрастающего, по мере отгонки $C_2H_5(CH_3)_2SiH$, относительного количества $AlCl_3$ в реакционной смеси. Действительно, при перегонке над 10 мол.% $AlCl_3(C_2H_5)_3SiH$ количественно претерпевает диспропорционирование — симметризацию:

$$2\,(C_2H_5)_3SiH \xrightarrow{ACl_3} (C_2H_5)_2SiH_2 + (C_2H_5)_4Si. \quad (4)$$

В спектре комбинационного рассеяния выделенного диэтилсилана были обнаружены частоты группы C_2H_5 у атома Si — 971, 1020, 1233, 1462 *см*$^{-1}$ и группы $>SiH_2$ — — 2130 *см*$^{-1}$ (ν Si — H) и 941 *см*$^{-1}$ (δ H — Si — H) [4].

Спектроскопическое исследование бутилсиланов, полученных по схеме (1), показало, что они практически не содержат примеси диэтилсилана. Следовательно, в условиях реакции восстановления диспропорционирование триэтилсилана, по-видимому, места не имеет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилдиэтил- и триэтилсилан получены реакцией C_2H_5MgBr с CH_3SiHCl_2 или $C_2H_5SiHCl_2$, соответственно (молярное отношение реагентов 2 : 1). $CH_3(C_2H_5)_2SiH$, т. кип. 78,4; n_D^{20} 1,3979; d_4^{20} 0,7054; выход 40% $(C_2H_5)_3SiH$, т. кип. 108,3°; n_D^{20} 1,4123; d_4^{20} 0,7316; выход 60%.

Бутилтрихлорсилан получен реакцией n-C_4H_9MgBr с $SiCl_4$, взятых в молярном отношении 1 : 2. n-$C_4H_9SiCl_3$ имеет т. кип. 145,5°; n_D^{20} 1,4359; d_4^{20} 1,1610; выход 44,5%.

Хлористый алюминий — безводный, очищенный препарат завода «Умформер».

Реакция бутилтрихлорсилана с метилдиэтилсиланом. Смесь 28,2 *г* n-$C_4H_9SiCl_3$, 45,2 *г* $CH_3(C_2H_5)_2SiH$ (молярное отношение реагентов 1 : 3) и 1 *г* (1,3 мол. %) $AlCl_3$ кипятилась в кубе ректификационной колонки эффективностью в 20 теоретических тарелок в течение полутора часов, причем за это время температура флегмы снизилась с 75 до 44°. При отборе дистиллата были получены фракции (см. фигуру): I — т. кип. 45—49°; 6,4 *г* — этилдиметилсилан [т. кип. 45,7°; n_D^{20} 1,3783; d_4^{20} 0,6681; найдено H (Si — H) 0,99; 1,05%; вычислено H 1,14%]; II — т. кип. 52—56°; 8,8 *г* — н.-бутилсилан [т. кип. 54,1°; n_D^{20} 1,3912; d_4^{20} 0,6756; найдено H (Si — H) 3,23; вычислено H 3,43%]; III — 74—94°; 8,4 *г* (n_D^{20} 1,4070; Cl 16,4% — смесь метилдиэтилсилана с этилдиметилхлорсиланом); IV — т. кип. 116—126°; 6,4 *г* (n_D^{20} 1,4190; Cl 20,8% — загрязненный метилдиэтилхлорсилан); V — 126—143°; 7,3 *г*; VI—143—147°; 27,6 *г* [n_D^{20} 1,4326; d_4^{20} 0,9624; Cl 32,9% — смесь, содержащая 70,6% $(C_2H_5)_3SiCl$ и 29,4% $C_4H_9SiCl_3$].

Реакция метилдиэтилсилана с $AlCl_3$. Смесь 30,6 *г* $CH_3(C_2H_5)_2SiH$ и 1,5 *г* (3,8 мол. %) $AlCl_3$ кипятилась в кубе ректификационной колонки 3 *ч*. При отборе дистиллата было получено 9,8 *г* этилдиметилсилана (81,2%); 4,0 *г* диэтилсилана [т. кип. 55,5°; n_D^{20} 1,3911; d_4^{20} 0,6820; найдено H (Si — H) 2,21%; вычислено H 2,28%; 66,2%]; 2,7 *г* непрореагировавшего метилдиэтилсилана (конверсия 91,2%) и 7,7 *г* тетраэтилсилана (т. кип. 152,6°; n_D^{20} 1,4263; d_4^{20} 0,7729; 77,9%).

Реакция триэтилсилана с $AlCl_3$. 28,1 *г* $(C_2H_5)_3SiH$ медленно перегонялись на колонке в присутствии 3,2 *г* (10 мол. %) безводного $AlCl_3$, причем было получено 6,2 *г* диэтилсилана (58,2%) и 17,1 *г* тетраэтилсилана (98,0%).

СКР $(C_2H_5)_2SiH_2$* $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$; 209 (1 д), 245 (2 д), 295 (2 д); 322 (1 д), 581 (2 р), 606 (10) 668 (2 д) 702 (2д); 766 (2д), 941 (5), 971 (6), 1020 (5), 1101 (1), 1233 (6), 1413(4), 1462(6), 2130 (15), 2740 (1), 2878 (10), 2897 (10), 2915 (3), 2941 (1), 2961 (10).

ВЫВОДЫ

Показано, что триалкилсиланы диспропорционируются под влиянием $AlCl_3$. Характер перегруппировки определяется как строением триалкилсилана, так и условиями реакции и количеством $AlCl_3$.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР
и
Ленинградский государственный
университет

Поступило
20.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Reilly, H. W. Post, J. Org. Chem. 16, 387 (1951).
2. N. C. Goodspead, R. T. Sanderson, J. Inorg. Nuclear Chem. 2, 266 (1956).
3. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков и Б. Н. Долгов. ДАН 114, 93 (1957).
4. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Ю. П. Егоров, Изв. АН. СССР, ОХН 1957, 310.

* Спектр любезно снят В. А. Колесовой.

Б. А. КАЗАНСКИЙ, О. Д. СТЕРЛИГОВ, А. П. БЕЛЕНЬКАЯ, Г. Я. КОНДРАТЬЕВА и П. С. ПАВЛОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНОСТИ ИЗОПЕНТАН—ИЗОПРЕН—ИЗОАМИЛЕНОВЫХ СМЕСЕЙ БРОМОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В процессе каталитической дегидрогенизации изопентана образуется катализат, состоящий в основном из пяти компонентов— исходного изопентана, трех изоамиленов и изопрена. Определенного метода анализа таких смесей еще не имеется. Наиболее распространенными способами определения олефинов являются бромометрические методы Розенмунда, Кауфмана — Гальперна и Мак-Иллинея — Вирабянца [1, 2]. Последний метод делает попытку учесть протекающие одновременно с присоединением брома реакции замещения. Эти побочные процессы определяются не только условиями бромирования, но и структурой олефина, вследствие чего не может существовать стандартных условий количественного присоединения брома к смеси олефинов. В случае присутствия в исследуемых смесях сопряженных диеновых углеводородов они быстро присоединяют одну молекулу брома, затем медленно реагируют со второй молекулой, и найденная непредельность диена обычно немного превышает 100%, считая на одну двойную связь.

Задачей настоящей работы явилась сравнительная оценка точности методов бромометрического определения непредельности и выбор наиболее пригодного метода анализа катализатов дегидрирования изопентана.

Таблица 1

Анализ смесей

№ смеси	Состав смеси в вес. %						Непредельность в вес. (H_2)					
	изопентан	2-метил-бутен-2	2-метил-бутен-1	3-метил-бутен-1	изопрен	Общая непре-дельность (H_2)	Р	ошибка в абс. %	Г	ошибка в абс. %	В	ошибка в абс. %
30	55,3	24,2	10,0	5,0	5,5	44,7	46,6	+1,9	43,1	—1,6	41,9	—2,8
31	45,7	25,3	19,8	4,6	4,6	54,3	56,2	+1,9	51,6	—2,7	51,3	—3,0
32	59,3	25,0	10,0	5,0	0,7	40,7	43,1	+2,4	39,8	—0,9	37,4	—3,3
33	56,4	26,0	9,7	4,8	3,1	43,6	44,9	+1,3	41,0	—2,6	37,5	—7,1
34	49,1	25,8	10,2	4,6	10,3	50,9	53,7	+2,8	48,2	—2,7	47,2	—3,7
35	39,5	25,6	10,1	4,6	20,2	60,5	65,8	+5,3	57,6	—2,9	60,3	—0,2
36	44,3	25,6	10,0	15,0	5,1	55,7	58,3	+2,5	53,8	—1,9	49,8	—5,9
42	33,5	28,2	11,0	5,2	22,1	66,5	69,8	+3,3	64,5	—2,0	62,6	—3,9
43	47,2	25,6	9,7	4,6	12,9	52,8	56,0	+3,3	51,1	—1,7	49,2	—3,6
44	43,6	25,4	9,8	4,4	16,8	56,4	58,8	+2,4	54,8	—1,6	53,6	—2,8

Примечание. Р — метод Розенмунда; Г — метод Гальперна; В — метод Вирабянца.

Таблица 2

Непредельность углеводородов

Наименование углеводородов	Непредельность углеводородов в вес. %					
	Р	ошибка в абс. %	Г	ошибка в абс. %	В	ошибка в абс. %
2-Метилбутен-2	99,8	—0,2	98,9	—1,1	95,0	—5,0
3-Метилбутен-1	99,8	—0,2	98,8	—1,2	96,6	—3,4
2-Метилбутен-1	112,4	+12,4	103,2	+3,2	92,2	—7,8
Изопрен	106,5	+6,5	104,6	+4,6	100,8	+0,3

Проверка бромометрических методов Розенмунда, Гальперна и Вирабянца на искусственных смесях показала, что метод Вирабянца не пригоден для их анализа, так как ошибка определения представляет непостоянную величину и достигает 7—8 абс.% (табл. 1 и 2). При анализе смесей, содержащих ~15% изопрена, ошибка определения общей непредельности составляет в среднем +2% по Розенмунду и —2 абс.% по Гальперну (табл. 1), что связано с условиями проведения эксперимента и структурой оле-

фина (табл. 2). Ошибку анализа по методам Розенмунда и Гальперна оказалось возможным учесть, вводя поправочный коэффициент α, который вычислялся как среднее отношение рассчитанного содержания непредельных (H_1) в искусственной смеси к найденной величине общей непредельности (H_2) в ней. Для метода Розенмунда $\alpha = 0,96$, а для метода Гальперна — 1,04. Введение коэффициента α позволяет определять непредельность искусственных смесей и катализаторов дегидрирования изопентана с точностью до $\pm 1\%$ и по Розенмунду и по Гальперну (табл. 3,4). Концентрация изоамиленов в смесях

Таблица 3

Определение изопрена и расчет изоамиленов

№ смеси	Состав смеси в вес. %: изопентан	изоамилены	изопрен	Общая непредельность	Найдено изопрена (*в*)	Ошибка в абс. %	Расчет изоамиленов в вес. %: непредельность (расчет с учетом коэф. α): Р	Г	концентрация изоамиленов (H_3): Р	ошибка в абс. %	Г	ошибка в абс. %
31	47,7	49,7	4,6	54,3	4,6	0,0	54,0	53,7	49,4	−0,3	49,1	−0,6
32	59,3	40,0	0,7	40,7	1,2	+0,5	41,4	41,4	40,2	+0,2	40,2	+0,2
33	56,4	40,5	3,1	43,6	3,7	+0,6	43,1	42,6	39,4	−1,1	38,9	−1,6
34	49,1	40,6	10,3	50,9	10,3	0,0	51,5	50,1	41,2	+0,6	39,8	−0,8
35	39,5	40,3	20,2	60,5	20,9	+0,7	63,2	59,9	42,3	+2,0	39,0	−1,3
36	44,3	50,6	5,1	55,7	5,6	+0,5	56,0	56,0	50,4	−0,2	50,4	−0,2
42	33,5	44,4	22,1	66,5	21,8	−0,3	67,0	67,0	45,2	+0,8	45,2	+0,8
43	47,2	39,9	12,9	52,8	12,0	−0,9	53,7	53,1	41,7	+0,8	41,1	+0,2
44	43,6	39,6	16,8	56,4	17,2	+0,4	56,4	56,9	39,2	−0,4	39,7	+0,1

Таблица 4

Определение непредельности катализаторов (в вес. %)

№ катализата	Без учета коэффициента α: Р	Г	расхождение в абс. %	С учетом коэффициента α: Р	Г	расхождение в абс. %
1	57,1	52,5	4,6	54,8	54,6	0,2
2	37,5	35,3	2,2	36,0	36,7	0,7
3	47,8	43,3	4,5	45,9	45,0	0,9
4	34,4	32,2	2,2	33,0	33,5	0,5
5	50,1	45,2	4,9	48,1	47,0	1,1
6	59,2	54,6	4,6	56,8	56,8	0,0
7	27,7	25,5	2,2	26,6	26,5	0,1

рассчитывается с той же точностью по формуле (вес.%): $H_3 = \alpha H_2 - в$, где *в* — содержание изопрена.

Определение изопрена производилось колориметрическим методом Робея и Визе [3]; ошибка определения составляла меньше 1 абс.% (табл. 3).

ВЫВОДЫ

1. В зависимости от состава изопентан — изопрен — изоамиленовых смесей точность определения общей непредельности по методам Розенмунда и Гальперна может изменяться от 1 до 3 абс.%. При введении поправочных коэффициентов точность определения повышается до $\pm 1\%$. Метод Вирабянца для анализа этих смесей не пригоден.

2. В исследованных условиях бромирования 2-метилбутен-1 присоединяет больше одной молекулы брома.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. K. W. Rosenmund и сотр., Ber 56, II, 1262, 2042 (1923).
2. Г. Д. Гальперн, Труды Ин-та нефти АН СССР, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 4, 116, 140.
3. R. F. Robey, H. V. Wiese, Anal. Chem. 20, 931 (1948).

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА и Л. Г. САЛЬНИКОВА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ МЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛКЕТОНА

Трехчленный углеродный цикл, находясь в сопряженном положении по отношению к некоторым ненасыщенным группировкам, образует системы, по своим спектральным характеристикам напоминающие сопряженные системы [1—3]. Аналогия с такими системами подтверждается также каталитическим гидрированием алкенилциклопропанов подобного строения [4, 5]. При этом эффект сопряжения выражается в том, что в условиях, в которых алкилциклопропаны не присоединяют водорода с разрывом C — C-связей трехчленного кольца, «сопряженные» алкенилциклопропаны гидрируются с раскрытием его. Характерно, что при этом затрагиваются иные связи кольца, чем при гидрогенолизе алкилциклопропанов,— связи, лежащие рядом с алкенильным заместителем. Эффект сопряжения проявляется не всегда в одинаковой степени, что зависит от условий реакции и применяемого катализатора. Так, из литературы известно, что сопряжение не сказывается при гидрировании алкенилциклопропанов в присутствии медно-хромового катализатора [6, 7] и сказывается в сравнительно небольшой степени в присутствии никелевых катализаторов [8]. Нами было найдено, что палладиевая чернь [4] обладает особенными свойствами в этой реакции — в присутствии этого катализатора эффект сопряжения сказывается особенно сильно — трехчленный цикл алкенилциклопропана раскрывается с присоединением водорода нацело. Платиновая чернь [5] ведет себя подобно никелю и дает оба возможных продукта реакции. На примере винилциклопропана гидрирование можно представить следующей схемой:

$$\underset{\diagdown\;\underset{CH_2}{}\;\diagup}{\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH}}-\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2}\;\begin{cases}\xrightarrow{Pd} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3\\ \xrightarrow{Pt;\,Ni} \left\{\begin{array}{l}CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3\\ \underset{\diagdown\,CH_2\,\diagup}{CH_2-CH}-CH_2-CH_3\end{array}\right\}\\ \xrightarrow{Cu/Cr} \underset{\diagdown\,CH_2\,\diagup}{CH_2-CH}-CH_2-CH_3\end{cases}$$

В настоящей работе изучалось в мягких условиях каталитическое гидрирование метилциклопропилкетона, соединения, в котором трехчленное кольцо находится в сопряженном положении с карбонильной группой. Из литературы известно, что при гидрировании этого кетона*, в ряде случаев, помимо метилциклопропилкарбинола, получался карбинол с открытой цепью углеродных атомов [8, 9]. Предполагается, что и здесь, как и в случае углеводородов, примесь аномального продукта являлась следствием эффекта сопряжения. Интересно, что метилциклопропилкетон, как было найдено [8], способен гидрироваться в условиях, характерных только для сопряженных систем — натрием с добавкой сульфата аммония в жидком аммиаке. При этом получалась смесь пентанола-2 и пентанона-2. При применении медно-хромового катализатора [9] восстанавливалась только карбонильная группа, а трехчленое кольцо оставалось незатронутым.

Нами было найдено, что при комнатной температуре в среде спирта в присутствии платиновой черни присоединение водорода к метилциклопропилкетону шло очень медленно и практически прекращалось после присоединения ~1,3 *мол* водорода, несмотря на то, что часть кетона оставалась неизменной. Продуктами гидрирования были метилциклопропилкарбинол и пентанол-2:

$$\underset{\diagdown\;CH_2\;\diagup}{\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH}}-\underset{CH_3}{\overset{2}{C}}=\overset{1}{O}\xrightarrow[H_2]{Pt}\begin{cases}\underset{\diagdown\,CH_2\,\diagup}{CH_2-CH}-\underset{CH_3}{CH}-OH\\ CH_3-CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-OH\end{cases}$$

Образование этих карбинолов можно объяснить присоединением водорода к кетону по всем возможным направлениям сопряженной системы.

Иначе шло гидрирование с палладиевой чернью. Реакция шла значительно быстрее, чем с платиной, и полностью прекращалась после поглощения одного моля водорода.

* Гидрирование велось при повышенных температуре и давлении.

Катализат кипел в интервале 0,1° и, как это было доказано на основании его констант и температуры плавления 2,4-динитрофенилгидразона, представлял собой пентанон-2:

$$\underset{\substack{\diagdown\quad\diagup\\ CH_2}}{\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH}}-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{\overset{2}{C}}=\overset{1}{O}\ \xrightarrow[H_2]{Pd}\ CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}=O$$

Таким образом, в присутствии палладиевой черни трехчленное кольцо метилциклопропилкетона при комнатной температуре полностью разомкнулось, причем гидрирование шло только по циклу (положение 3,4) и не затрагивало карбонильную группу. Этот опыт еще раз подчеркивает специфичность палладия как катализатора гидрирования трехчленного цикла, сопряженного с ненасыщенными группировками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилциклопропилкетон имел следующие константы: т. кип. 111,5—112,0° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4250; d_4^{20} 0,8995; температура плавления семикарбазона 121,0—122,0°. Литературные данные о константах кетона, а также соединений, которые могут образоваться при его гидрировании, приведены в табл. 1. Методика проведения опытов и катализаторы описаны ранее [4, 5].

Таблица 1

Наименование соединений	Т. кип. в °С (760 *мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. пл. в °С
Метилциклопропилкетон [10]	112—112,5	1,4246	0,8987	Семикарбазона 120—122
Пентанон-2 [11]	101,7	1,3895	0,80639	2,4-Динитрофенилгидразона 141,0
Пентанол-2 [12]	119,8	n_D^{15} 1,40592	d_4^{15} 0,81319	
Метилциклопропилкарбинол [9]	122,5	1,43160	0,88860	

Гидрирование в присутстви платиновой черни. Взято 17,6 *г* (20 *мл*) метилциклопропилкетона, 0,2 *г* платиновой черни и 40 *мл* спирта. После присоединения водорода в количестве, эквивалентном 1,3 *мол*, гидрирование практически прекратилось. Средняя скорость гидрирования — 21 *мл/ч*. После промывки и сушки катализат разгонялся на колонке в 40 теоретических тарелок. Результаты разгонки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фракции	Т. кип. в °С (760 *мм*)	Вес в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}
I	112,0—113,0	6,0	1,4228	0,8955
I	113,0—122,0	1,1	1,4173	0,8569
III	122,0—123,0	8,0	1,4300	0,8845
Остаток		1,4	—	—
Потери		1,1	—	—

Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что фракция 1 представляет собой метилциклопропилкетон с примесью пентанола-2; фракция III представляет собой метилциклопропилкарбинол с примесью пентанола-2, фракция II — переходная.

Гидрирование в присутствии палладиевой черни. Взято 17,6 *г* (20 *мл*) метилциклопропилкетона, 0,2 *г* катализатора и 40 *мл* спирта. Средняя скорость гидрирования 64 *мл/ч*. Водород присоединился в количестве, эквивалентном одному молю. После отмывки и сушки катализат перегнан на колонке в 40 теоретических тарелок. Температура кипения катализата 101,7 — 101,8° (760 *мм*); n_D^{20}3896; α_4^{20}0,8067; дает осадок с бисульфитом натрия и 2,4-динитрофенилгидразином. Температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона 1410°. Сравнение констант с данными табл. 1 показывает, что катализат является пентаноном-2.

ВЫВОДЫ

Найдены существенные различия в гидрировании метилциклопропилкетона в присутствии платиновой и палладиевой черни.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии Наук СССР

Поступило
25.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 69, 2545 (1947).
2. R. H. Eastman, J. Am. Chem. Soc. 76, 4115 (1954).
3. E. Vogel, Fortsch. Chem. Forsch. 3, 430 (1955).
4. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 36.
5. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1102.
6. V. A. Slabey, P. H. Wise, L. C. Gibbons, J. Am. Chem. Soc. 71, 1518 (1949).
7. R. V. Volkenburgh, K. W. Creenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 71, 172 (1949).
8. R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 71, 3595 (1949).
9. V. A. Slabey, P. H. Wise. J. Am. Chem. Soc. 71, 3252 (1949).
10. Я. М. Слободин и И. Н. Шохор, ЖОХ 21, 2001 (1951).
11. P. Centerick, Bul. Soc. chim. Belg. 45, 553 (1936).
12. J. Timmermans, Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds N. Y., Amsterdam, London, Brussels, 1950, стр. 328.

И. Н. НАЙДЕНОВА, В. А. АНДРЕЕВА, В. Т. БЫКОВ, С. П. ВЕРСЕН, Е. С. ЗЯХОГ и В. Ф. ЧЕРНИЙ

К ИЗУЧЕНИЮ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ЖЕНЬШЕНЯ

О химической природе активно-действующих веществ женьшеня до сих пор нет ясного представления, несмотря на многочисленные работы, посвященные их изучению. Полученные ранее разными авторами препараты—панаксин, панатоксин, панаквилон, панаксозид—выделялись из экстракта женьшеня методами воздействия сильных химических реагентов при повышенных температурах, что заставляет предположить, что эти препараты являются смесями, а главное, содержат продукты разложения и окисления.

Для выделения активных и, как все растительные соединения, легко-окисляющихся веществ женьшеня, по нашему мнению, наиболее перспективным должен быть метод хроматографии. Этот метод, основанный на различной адсорбционной способности испытуемых веществ, позволяет проводить все исследования без изменения строения исходных веществ. Предварительные опыты Черний показали, что при помощи колоночной хроматографии экстракт женьшеня, из которого ранее получали панаксозид, может быть разделен на три части. Таким образом, появляется возможность разделения смеси веществ экстракта женьшеня на менее сложные смеси и даже на отдельные группы веществ. Поскольку природа веществ женьшеня неясна, и адсорбент, и растворители должны быть подобраны эмпирически.

Для исследования был взят водно-спиртовый экстракт обезжиренного, консервированного корня женьшеня. Некоторые свойства такого экстракта изучены. Наибольшей активностью обладают экстракты женьшеня на 20%-ном спирте. Экстракт содержит до 12—20% редуцирующих веществ, и количество их при его хранении увеличивается, по-видимому, в результате гидролиза глюкозидоподобных веществ. При этом действие экстракта женьшеня на нервную систему и сердечную деятельность подобно действию сердечных глюкозидов. При гидролизе их происходит отщепление сахаров от аглюкона, в основе строения которого лежит циклопентанофенантреновый скелет. Подобное строение характерно для многих биологически-активных природных веществ — середечных глюкозидов, стероидов, сапонинов и др. Присутствие сапонинов в экстракте женьшеня доказано давно. Некоторые вещества, выделенные из экстракта женьшеня, содержат азот, половина которого приходится на долю небелкового.

К азотным соединениям относится большинство известных стимуляторов нервной системы—алкалоиды, амины (фенамин), а важнейшим свойством женьшеня является его стимулирующее и тонизирующее действие, поэтому возможно, что в состав актив-

ных веществ женьшеня входят азотсодержащие соединения. Исходя из сказанного, можно предположить о присутствии в экстракте женьшеня сахаров, азотистых соединений, веществ типа стероидов и глюкозидов.

Для подтверждения присутствия предполагаемых соединений мы применили цветные реакции, используемые в бумажной хроматографии. Экстракты женьшеня дают капельные цветные реакции с нингидрином, треххлористой сурьмой, парадиметиламинобензальдегидом, бензидином, α-нафтолом. Эти реакции подтвердили присутствие в экстракте женьшеня сахаров, амино- и стероидных соединений. Возможность разделения этих соединений была установлена при помощи распределительной бумажной хроматографии (метод бумажных цилиндров). Лучшим растворителем оказался верхний слой смеси: н. бутиловый спирт-уксусная кислота-вода. Дальнейшее разделение веществ экстракта женьшеня производилось на колонке с окисью алюминия. Вымывание проводилось спиртом. Элюат собирался по фракциям. Фракции, одинаковые по цветным реакциям и показателю преломления, объединялись.

После удаления растворителя получили ряд препаратов, большинство из них — белые порошки. Водные растворы полученных препаратов были охарактеризованы по биологической активности. Оценка эта производилась лабораторией фармакологии ДВФАН по показателям, характерным для экстракта женьшеня. Препараты С-1, С-3, Ш-1 обладают действием, подобным действию экстракта женьшеня, но сильнее в 90—100 раз. Эти препараты хорошо растворимы в воде, имеют сине-фиолетовую окраску в ультрафиолетовом свете. Эта окраска подобна окраске среза свежего корня женьшеня в ультрафиолетовом свете.

В заключение нашего сообщения приносим благодарность зав. отделом биохимии И. Ф. Беликову за содействие в проведении наших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Для химической характеристики экстракта женьшеня могут служить цветные реакции с нингидрином, треххлористой сурьмой, p-диметиламинобензальдегидом, бензидином и α-нафтолом.
2. Применение хроматографии позволило подойти к выделению активных препаратов из экстракта женьшеня.

Дальневосточный филиал
Академии наук СССР

Поступило
24.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Аптечное дело, № 5, 10 (1952).
2. Д. А. Баландин, и В. Ф. Черний, Аптечное дело, № 5, 6 (1955).
3. И. И. Брехман, Сб. «Материалы к изучению стимулирующих и тонизирующих средств корня женьшеня и лимонника», 1951, вып. 1, стр. 79.
4. Р. Блок, Р. Лестранж и Г. Цвейг, Хроматография на бумаге, ИЛ, 1954.
5. Э. Н. Вязьменский, Фармакология и токсикология, № 3, 51 (1947).
6. М. Я. Гальвяло, Женьшень. Материалы к химическому составу корня «сань-са». Диссертация, СПБ, 1906.
7. Ф. Т. Запотылько, Материалы к изучению стимулирующих и тонизирующих средств корня женьшеня и лимонника, вып. 1, 1951, стр. 1.
8. В. В. Рачинский и Г. Б. Гапон, Хроматография в биологии, Изд. АН СССР, М., 1953.
9. У Гуан-Мин, Новый китайский иллюстрированный журнал, № 12, 1932 (перев. с японского).
10. Хроматография, Сб. статей, ИЛ, 1949.

Ю. Б. КРЮКОВ, В. К. БУТЮГИН, Л. Г. ЛИБЕРОВ, Н. Д. СТЕПАНОВА и А. Н. БАШКИРОВ

СИНТЕЗ БУТИЛОВОГО СПИРТА, СОДЕРЖАЩЕГО РАДИОАКТИВНЫЙ ИЗОТОП УГЛЕРОДА C^{14}

В литературе [1] был предложен общий путь синтеза спиртов, содержащих радиоуглерод, из $BaC^{14}O_3$. Этот путь включает карбонизацию магнийгалоидалкила углекислым газом с получением кислоты и последующей этерификацией ее. Сложный эфир восстанавливается до спирта, по Адкинсу, на медьхромитном катализаторе под давлением.

По такой схеме были синтезированы этиловый, пропиловый, изобутиловый и гексиловый спирты. Выходы были относительно невелики — 40—70%, считая на исходный карбонат бария.

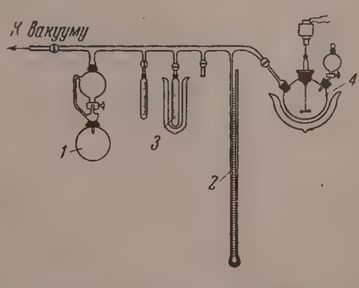
Недостатком изложенного метода является также многостадийность и сложность осуществления отдельных операций (восстановление радиоактивных веществ в автоклаве при 400 *атм*, выделение продуктов). Это побудило к разработке такого пути синтеза, который обеспечил бы высокий выход целевого продукта и более удобную и безопасную технику проведения эксперимента. Полученные в ходе исследования данные позволили синтезировать бутанол — $1C^{14}$ с выходом 94% по следующей схеме:

$$1.\ C_3H_7Br \xrightarrow{Mg} C_3H_7MgBr \xrightarrow{C^{14}O_2} C_3H_7C^{14}OOMgBr \xrightarrow{NaOH} C_3H_7C^{14}OONa$$

$$2.\ C_3H_7C^{14}OONa \xrightarrow[C_3H_7COOH]{LiAlH_4} C_3H_7C^{14}H_2OH$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первая стадия: получение масляной кислоты. Учитывая специфику работы с радиоактивной двуокисью углерода, синтез масляной кислоты проводился нами в вакуумной установке, изображенной на фигуре. Сосуд *1* предназначен для получения CO_2 путем разложения концентрированной серной кислотой, а реакционная колба *4* — для карбонизации реактива Гриньяра. В ходе предварительной работы с неактивными веществами были подобраны оптимальные условия реакции с учетом максимального использования $C^{14}O_2$. В реакционную колбу *4* вносился заранее приготовленный эфирный раствор пропилмагнийбромида (двукратный избыток), который замораживался жидким азотом. В нижнюю колбу генератора для получения $C^{14}O_2$ (сосуд *1*) помещалось необходимое количество карбоната бария (~9 *г*): в верхнюю колбу наливалась концентрированная серная кислота. Затем установка откачивалась масляным насосом. Разложение карбоната бария производилось медленным приливанием серной кислоты. Выделяющийся при этом углекислый газ вымораживался в ловушке *3*, охлаждаемой жидким азотом. При этом не нарушался установившийся в системе вакуум, что предотвращало растворение CO_2 в серной кислоте. После приливания всего количества H_2SO_4 смесь нагревалась в течение часа при взбалтывании. Выход углекислого газа — количественный. Затем эфирный раствор пропилмагнийбромида размораживался и реакционная колба помещалась в охлаждающую ванну с температурой — 50—60°. Включалась мешалка, убиралось охлаждение ловушки *3*, и углекислый газ по мере испарения направлялся в реакционную колбу. Поглощение CO_2 реакционной смесью происходило с большой скоростью и не отставало от скорости испарения из ловушки. Поглощение заканчивалось практически через 10 *мин*. Для более полного использования оставшейся в системе CO_2 последняя вымораживалась в реакционной колбе *4*. Затем содержимое колбы размораживалось и при закрытом кране смесь энергично перемешивалась еще в течение 2 *ч*. Полнота использования CO_2 контролировалась по показаниям манометра *2* в начале и в конце опыта.



После продувки системы азотом образовавшийся магнийорганический комплекс разлагался 5%-ным раствором NaOH. Выпавший осадок отфильтровывался и промывался на фильтре дистиллированной водой. Фильтрат, содержавший меченый радиоуглеродом бутират натрия, выпаривался. Выход последнего — 96% от теорет. Следует отметить, что при разложении магнийорганического комплекса серной кислотой и извлечении масляной кислоты эфиром ее выход составляет 85—90%. Оптимальный выход масляной кислоты, описанный в литературе, 77% [2].

Вторая стадия: получение бутилового спирта. Бутират натрия в количестве 4,8 *г* был растворен в смеси 15 *мл* неактивной масляной кислоты и 105 *мл* абсолютного эфира и помещен в литровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой. Из воронки при работающей мешалке по каплям прибавлялся эфирный раствор литийалюминийгидрида (двукратный избыток), после чего смесь перемешивалась еще в течение 3 *ч* при нагревании на водяной бане. Выделившийся алкоголят разлагался 20%-ной серной кислотой, бутиловый спирт извлекался эфиром. Эфир отгонялся, а остаток разгонялся на колонке. Было получено 14,85 *г* бутилового спирта, что составляет 93,5% от теорет., считая на бутират натрия и масляную кислоту. Выход бутилового спирта по активности — 94,3%.

Данный метод может быть рекомендован и для синтеза других спиртов жирного ряда. Возможно также еще большее упрощение методики синтеза. Магнийорганический комплекс $RC(=O)—OMgX$ подобно сложному эфиру $RC(=O)—OR_1$ и соли $RC(=O)—ONa$ может быть восстановлен до спирта. Это восстановление производится литийалюминийгидридом непосредственно после карбонизации пропилмагнийбромида. Выход бутилового спирта в этом случае составляет 50—60%.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод синтеза бутилового спирта, меченного радиоуглеродом C^{14}, отличающийся простотой и высоким выходом целевого продукта. Метод включает две стадии: магнийорганический синтез масляной кислоты с выделением ее в виде бутирата натрия и восстановление соли литийалюминийгидридом. Метод может быть применен для синтеза различных спиртов, содержащих радиоуглерод C^{14}.

2. Возможен также синтез меченого бутилового спирта без предварительного выделения масляной кислоты путем непосредственного восстановления магнийорганического комплекса $C_3H_7C(=O)—OMgBr$ литийалюминийгидридом.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
20.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Андрианова и Е. А. Андреев, ДАН 56, 533, 945, 1105 (1952).
2. Д. Иванов, Bull. [4] 37, 287 (1925).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ и М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЛАКТОНОВ И ЛАКТАМОВ

СООБЩЕНИЕ 8. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕПАРАТА ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА ПРОЛОНГИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

Интересные свойства полимеров винилпирролидона все больше и больше привлекают внимание исследователей. Известно, что поливинилпирролидон с молекулярным весом ~40 тыс. является хорошим кровезаменителем [1]. Альбуминоподобная структура этого полимера делает его близким к белкам крови человека.

C=O N CH CH₂ CH N C=O CH₂ CH N C=O CH₂

В литературе имеются также сообщения о пролонгирующем действии поливинилпирролидона (ПВП) (продление действия лекарственных веществ на организм человека). Механизм пролонгирующего действия ПВП окончательно не выяснен, предполагается, что при совместном введении этого полимера и некоторых лекарств образуются комплексы, которые более длительно удерживаются в организме по сравнению с индивидуальными лекарственными веществами [2]. Полимеры винилпирролидона, применяющиеся в качестве пролонгатора, обладают более высоким молекулярным весом, чем ПВП-кровезаменитель. Более точной физико-химической характеристики этих препаратов в литературе не приводится.

Задачей данного исследования явилось получение полимеров винилпирролидона с сравнительно высоким молекулярным весом, нахождение характеристики для активного в пролонгирующем отношении препарата и установление условий его получе-

ния. С этой целью изучалась полимеризация винилпирролидона в блоке в присутствии H_2O_2 и динитрила азоизомасляной кислоты, а также в водном растворе под влиянием H_2O_2. Полученные данные сведены в таблицу.

Таблица

Полимеризация винилпирролидона под влиянием H_2O_2 и динитрила азоизомасляной кислоты

№ по пор.	Инициатор	Условия полимеризации				Выход полимера в %	Относительная вязкость 3%-ного водного р-ра при 25°
		растворитель	колич. инициатора в %	температура в °С	продолжит. в часах		
1	Динитрил азоизомасляной кислоты	Отсутствует	0,05	80	24	47	3,194
2	»	»	1,0	80	24	56	2,419
3	H_2O_2	»	0,76[а]	110[б]—170[в]	1,2	62	1,772
4	То же	»	1,00[а]	110[б]—150[в]	1,5	57	1,362
5	»	Вода	0,23[а]	62[г]	3	77	5,29
6	»	»	0,30[а]	61[г]	3	65	3,74
7	»	»	0,31[а]	62[г]	3	95	4,00[д]
8	»	»	0,33[а]	62[г]	3	84	3,76

Примечание: [а] — количество инициатора вычислено на 100%-ную перекись; [б] — начальная температура; [в] — максимальный подъем температуры; [г] — максимальная температура реакционой массы; [д] — вязкость определена для 3,5%-ного водного раствора.

Из приведенных в таблице данных видно, что в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты полимеризация протекает при более низкой температуре, но и значительно медленнее, чем при полимеризации с H_2O_2. Образующиеся при этом полимеры обладают более высокой вязкостью, не имеют окраски и запаха. Полимеры, получаемые при температуре выше 100°, почти всегда обладают неприятным запахом и желтоватым цветом. Полимеризация под влиянием H_2O_2 в растворе имеет больше преимуществ, чем блочная: 1) этот процесс протекает при сравнительно невысокой температуре; 2) выход продукта увеличивается, 3) образующийся полимер бесцветен и не обладает запахом. В результате физиологических исследований, проведенных в 1-м Московском медицинском ин-те [3], установлено, что в качестве пролонгатора эффективными являются образцы с относительной вязкостью 3%-ного водного раствора от 3,7 до 4,0. Наилучший образец обладал относительной вязкостью 3,74, осмотическим давлением 270 *мм* вод. ст. со средним молекулярным весом ~50 000.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Полимеризация в блоке.** а) Под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты. 5 *г* винилпирролидона и необходимое количество динитрила азоизомасляной кислоты помещались в ампулу, которую затем запаивали и нагревали 24 *ч* при температуре 80° (±1°). Образовавшийся полимер растворяли в этиловом спирте (5—6 *мл*), осаждали диэтиловым эфиром (50 *мл*), затем дополнительно промывали эфиром (3—4 раза) и сушили в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Из эфирно-бензольных фильтратов выделен неизрасходованный мономер (до 30%), (результаты см. в таблице).

б) Под влиянием H_2O_2. 40 *г* винилпирролидона и 1,3571 *г* 30%-ной H_2O_2 нагревали быстро до 110°. Через 5—10 *мин* температура повышалась до 155°, а затем быстро падала. Путем внешнего обогревания температуру поддерживали в течение 1 *ч* в пределах 110 — 115°. Полученный полимер растворяли в бензоле и осаждали серным эфиром, а затем промывали эфиром (постепенно полимер из густой массы превращался в порошок). Вес 31,65 *г* (выход 79,1%), $\eta^{25}_{отн}$ 3%-ного раствора 1,36 *г*. Из бензольных эфирных экстракций выделено 7,8 *г* мономера.

2. **Полимеризация в растворе.** К раствору 40 *г* винилпирролидона в 80 *мл* воды прибавляли отвешенное количество 30%-ной H_2O_2 (для получения пролонгатора — 0,37—0,38 *г* 30%-ной H_2O_2), 0,5 *г* 25%-ного водного раствора аммиака и нагревали при перемешивании на водяной бане 3 *ч*, затем отгоняли воду в вакууме (остаточное давление 20—30 *мм*); полимер растворяли в небольшом количестве спирта, осаждали этиловым эфиром, трижды промывали эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе (см. таблицу).

ВЫВОДЫ

1. Изучены блочная полимеризация винилпирролидона в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и H_2O_2, а также полимеризация в водном растворе под влиянием H_2O_2.

2. Найдена физико-химическая характеристика полимера винилпирролидона, эффективного как пролонгатор, установлены условия полимеризации для получения такого полимера.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Reppe, Polyvinylpyrrolidon, 1954; М. Ф. Шостаковский, П. С. Васильев, Ф. П. Сидельковская, Е. С. Моргунова, М. Г. Зеленская, Актуальные вопросы переливания крови, 1954, вып. 3, 113.
2. F. Higuchi, R. Kuramato, J. Am. pharm. assoc. 43, 393, 398 (1954).
3. Г. Б. Беркенгейм, Экспериментальная хирургия, № 1, 1957.

Я. Т. ЭЙДУС и М. Б. ОРДЯН

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 18. ГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ПЕНТЕНОМ-1 И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПОСЛЕДНЕГО В ПЕНТЕН-2 В УСЛОВИЯХ ЭТОЙ РЕАКЦИИ

В настоящей работе приведены результаты исследования поведения пентена-1 в условиях каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами [1, 2]. Аппаратура, катализатор и порядок проведения опытов оставались такими же, как в предыдущих работах [1, 2]. Для фракционированной разгонки катализатов применялась колонка с насадкой из медных витков эффективностью в 40 теоретических тарелок. Пентен-1 синтезирован из C_4H_9Br и HCHO через стадии пентанола-1 [3], его ацетата с пиролизом последнего [4] и имел т. кип. 29,9° (760 *мм*); d_4^{20} 0,6407; n_D^{20} 1,3712. Литературные данные [5]: т. кип. 29,97° (760 *мм*); d_4^{20} 0,6405; n_D^{20} 1,3715. Условия опытов и их результаты приведены в табл. 1. Все опыты проведены при 190° и атмосферном давлении.

Таблица 1

№ опыта	№ контакта	Длительность опыта в часах	Пропущено			Объемная скорость в *л/лч.*			Получено жидкого катализата		Контракция газа в %	Свойства жидкого гидроконденсата после освобождения от газа			
			пентена-1 в *мл*	H_2 в *л* (н. т. д.)	CO в *л* (н. т. д.)	пентена-1	исходного газа	всей парогазовой фазы	в *мл*	в объемн. % от исходного пентена-1		d_4^{20}	n_D^{20}	йодное число	содержание непред. углевод. в%
339	93	4	24	—	—	0,20	—	41	20	83,3	—	0,6408	1,3713	362	100
340	93 (регенерирован)	8,5	50	6,3	—	0,20	24	65	45,5	91,0	88,9	0,6389	1,3695	165	45,6
341, 342	94	22	129,5	13,3	2,2	0,20	24	65	113,3	87,4	68,0	0,6588	1,3830	176	59,4

В опытах без газа (табл. 1, опыт. № 339) пентен-1 не претерпел над контактом никаких изменений. В опытах с пентеном-1 в токе H_2 (табл. 1, опыт № 340) парогазовая фаза имела состав: C_5H_{10} 63,1%; H_2 36,9%. Конечного газа состава C_nH_{2n} 2,2%, H 97,0% и C_nH_{2n+2} 0,8% было собрано 0,7 *л* (н. т. д.). В реакцию вошло 5,6 *л* (н. т. д.) H_2. Из жидкого катализата при нагревании до 21° выделилось 370 *мл* газа состава (определен хроматермографическим методом на силикагеле [6]): CH_4 1,9%; C_2H_6 17,5%; C_3H_6 30,4%; C_4H_{10} 24,8%; C_4H_8 25,4%.

Далее катализат (42 *мл*) был разогнан на колонке. Выход и константы отобранных фракций приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что основная фракция III содержала ~54% пентена-2 и ~46% пентана [5]; фракция I, по-видимому, представляла собой в основном пентен-1. Ниже 35° кипело менее 10% катализата. Фракции II и III были исследованы качественно методом комбинационного рассеяния света *. Исследования показа-

Таблица 2

№ фракции	Т. кип. в °С (760 *мм*)	Выход в объемн. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число	Содержание непред. углевод. в %
I	28,4—30,1	1,9	1,3685	—	—	—
II	30,1—35,8	17,1	1,3665	0,6356	192,4	53,8
III	35,8—36,0	64,6	1,3665	0,6356	192,2	53,7
Остаток	55—176,5*	6,9	1,3945	0,6909	103,0	39,6
Потери	—	9,5	—	—	—	—

* Остаток перегнан из колбочки Вюрца.

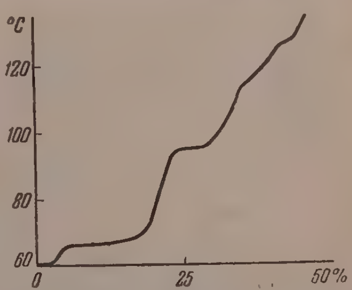
ли, что фракция II состоит в основном из н. пентана (401, 840 $см^{-1}$), транс-пентена-2 (409, 484, 1674 $см^{-1}$) и цис-пентена-2 (1660 $см^{-1}$) и содержит также пентен-1 (385, 435, 852, 1292, 1302, 1642 $см^{-1}$). Фракция III состоит из н. пентана (401, 840 $см^{-1}$) транс-пентена-2 (409, 484, 1674 $см^{-1}$) и цис-пентена-2 (859, 1660 $см^{-1}$).

Из всех этих данных следует, что пентен-1 в присутствии H_2 на 40—45% изомеризовался в пентен-2, на 35—40% прогидрировался в пентан, на ~7% превратился в высшие углеводороды и на 2—2,5% претерпел гидрокрекинг. Последнее следует из количества и состава выделившегося газа.

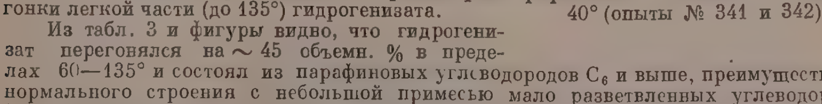
Пентен-1 в токе смеси CO и H_2. В опытах с пентеном-1 в токе смеси CO и H_2 (табл. 1, опыты № 341 и 342) парогазовая фаза имела состав: C_5H_{10} 63,1%, H_2 31,6%, CO 5,3%. Собрано 5,1 *л* (н. т. д.) конечного газа состава: CO_2 0,5%, C_nH_{2n} 3,7%, CO 17,7%, H_2 68,2%, C_nH_{2n+2} 8,9%. При нагревании до 21° из катализатов опыты № 341 и 342 выделилось 1965 *мл* (н. т. д.) газа состава (определен хроматермографическим методом): C_3H_6 7,2%, C_4H_{10} 22,6% и C_4H_8 70,2%. В реакцию вошло в литрах (н. т. д.) 10,0 H_2 и 1,3 CO. От катализатов (опыты № 341 и 342) после освобождения от газа и сушки была отогнана часть, кипящая ниже 40° и соответствующая пентенам и пентану. Одинаковые фракции, полученные от обоих катализатов, соединены вместе и определены их константы. Всего взято для разгонки 103 *мл* катализата. Полученные результаты приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, фракция I представляла собой в основном пентен-1, фракции II и III — смесь почти равных количеств пентена-2 и пентана. Получено 28,9 *мл* остатка, кипевшего выше 40°.

Из полученных результатов следует, что пентен-1 в присутствии H_2 и CO на 28—30% вступил в реакцию гидрополимеризации и гидроконденсации с CO, на 28—30% изомеризовался в пентен-2, на 25—27% прогидрировался в пентан и на ~3% претерпел гидрокрекинг.

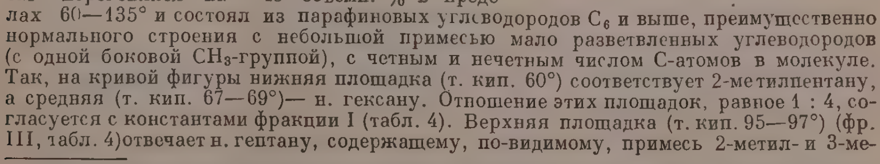
Остаток (т. кип. >40°) в количестве 28 *мл* кипятили над металлическим Na (2 *г*) в течение 6 *ч*, затем гидрировали (24 *мл*) в присутствии Pt/C (2 $см^3$) с добавкой H_2PtCl_6; поглотилось 1,4 *л* H_2. Получено 21,5 *мл* гидрогенизата; d_4^{20} 0,7158; n_D^{20} 1,4052, который был разогнан (20 *мл*) на колонке; выход и константы отдельных фракций приведены в табл. 4. На фигуре приведена кривая разгонки легкой части (до 135°) гидрогенизата.



Кривая разгонки легкой части гидрированного остатка с. т. кип. > 40° (опыты № 341 и 342)



Из табл. 3 и фигуры видно, что гидрогенизат перегонялся на ~45 объемн. % в пределах 60—135° и состоял из парафиновых углеводородов C_6 и выше, преимущественно нормального строения с небольшой примесью мало разветвленных углеводородов (с одной боковой CH_3-группой), с четным и нечетным числом С-атомов в молекуле. Так, на кривой фигуры нижняя площадка (т. кип. 60°) соответствует 2-метилпентану, а средняя (т. кип. 67—69°)— н. гексану. Отношение этих площадок, равное 1 : 4, согласуется с константами фракции I (табл. 4). Верхняя площадка (т. кип. 95—97°) (фр. III, табл. 4) отвечает н. гептану, содержащему, по-видимому, примесь 2-метил- и 3-ме-



* Спектры комбинационного рассеяния света сняты и изучены в лаборатории Комиссии по спектроскопии АН СССР В. Т. Алексаняном и Х. Е. Стериным, за что авторы выражают им благодарность.

Таблица 3

№ фракции	Т. кип. в °С (760 мм)	Выход в объемн. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Йодное число	Содержание непред. углевод. в %
I	27,8—30,1	3,9	1,3698	0,6365	355,0	97,8
II	30,1—35,8	25,2	1,3680	0,6379	200,5	55,2
III	35,8—36,9	34,2	1,3680	0,6389	181,0	49,8
Остаток	—	28,1	1,4100	0,7236	105,5	52,7
Потери	—	8,6	—	—	—	—

Таблица 4

№ фракции	Т. кип. в °С (760 мм)	Т. кип. в °С (16 мм)	Выход в объемн. %	n_D^{20}	d_4^{20}	C_n
I	60—70	—	16,5	1,3747	0,6574	C_6
II	70—90	—	4,0	1,3772	0,6650	$C_6 + C_7$
III	93—106	—	9,0	1,3875	0,6881	C_7
IV	106—124	—	8,0	1,3903	0,6925	$C_7 + C_8$
V	124—140	—	7,5	1,3977	0,7041	C_8
VI	140—170	—	10,5	1,4050	0,7171	(C_9)
VII	170—188	—	8,5	1,4130	0,7329	(C_{10})
VIII	—	94—136	12,5	1,4240	0,7543	—
IX	—	136—165	7,0	1,4340	0,7615	—
Остаток	—	—	1,5	—	—	
Потери	—	—	15	—	—	

тилгексанов. Методом комбинационного рассеяния света установлено, что главными компонентами фракций I—III (табл. 4) являются н. гексан и н. гептан — соответственно.

Полученные результаты показывают, что пентен-1 значительно менее активен в реакции гидроконденсации с CO, чем бутен-1 [7], но более активен, чем гексен-1 [8],

ВЫВОДЫ

1. Пентен-1 в присутствии H_2 и CO вступает при 190° в реакцию гидрополимеризации и гидроконденсации с CO на 28—30%, изомеризуется в пентен-2 на 28—30% гидрируется в пентан на 25—27% и претерпевает гидрокрекинг на 3%.
2. Гидроконденсат после гидрирования представлял собой смесь предельных углеводородов нормального строения, с незначительной примесью слабо разветвленных.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.VII.1957

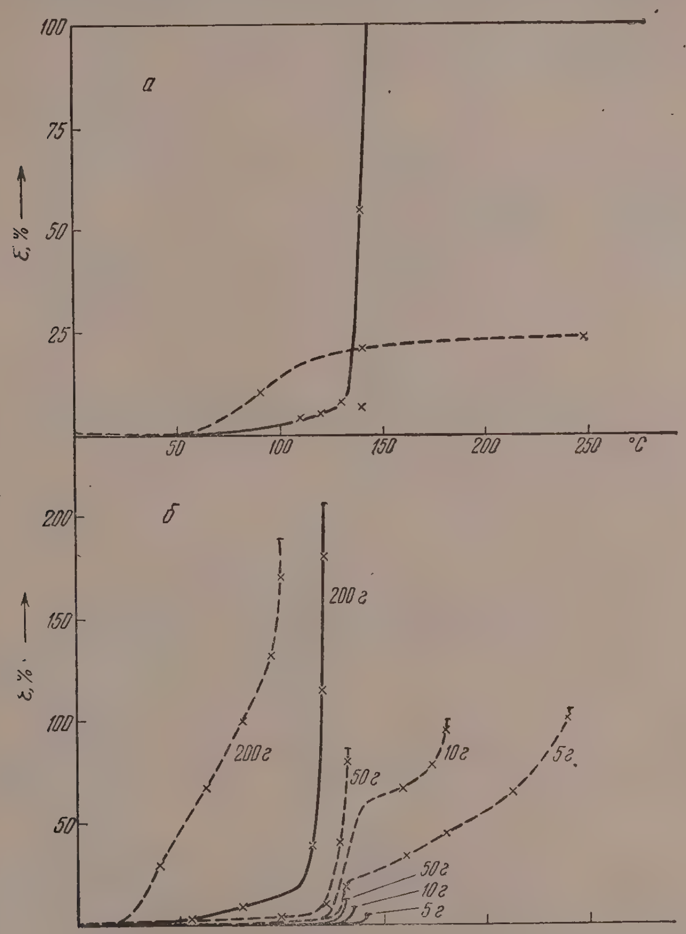
ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, ДАН 54, 35 (1946); Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и др., Изв. АН СССР, ОХН 1949, 110, 326; 1950, 377, 647; 1951, 722; ДАН 60, 235, 599 (1948).
2. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 704.
3. F. C. Whitmore, F. A. Karnatz, A. K. Popkon, J. Am. Chem. Soc. 60, 2540 (1938).
4. Б. А. Казанский и О. Д. Стерлигов, Сб. I «Синтезы органических соединений» ИОХ, АН СССР, Изд. АН СССР, Л.—М., 1950, стр. 37. A. van Pelt, J. Wibaut, Rec. trav. chim. 60, 55 (1941).
5. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.—Л., 1953.
6. Н. М. Туркельтауб, Труды НИИ геофиз. и геохим. методов разведки, № 1, 5 (1953). А. А. Жуховицкий и Н. М. Туркельтауб, Усп. хим. 25, 859 (1956).
7. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 467, 475, 723, 869.
8. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов и Е. М. Терентьева, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 882.

Б. Л. ЦЕТЛИН и С. Р. РАФИКОВ

О ДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИАМИДЫ

Несмотря на то, что в последние годы вопросам действия ионизирующих излучений на полимеры посвящено большое число работ, радиационно-химические превращения полиамидов, составляющих важный класс высокомолекулярных соединений, изучены очень мало. Имеющиеся в литературе указания на характер превращений полиамидов противоречивы [1]. Данная работа посвящена исследованию действия высокоинтенсивного рентгеновского излучения на полигексаметиленадипинамид

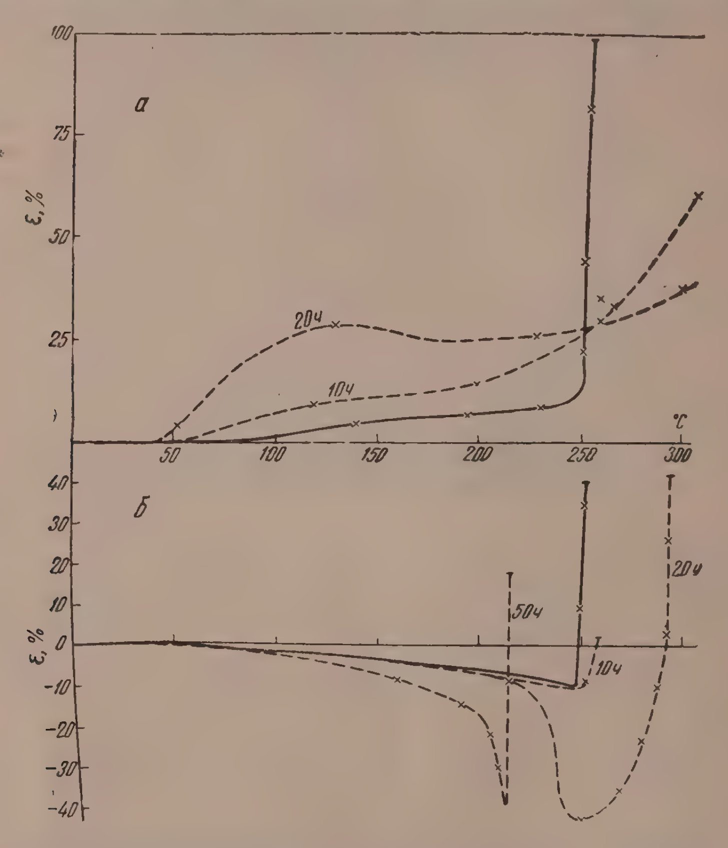


Фиг. 1. Термомеханические кривые: *а* — сжатия и *б* — растяжения для анида Г-669: ———необлученный образец; - - - - облученный образец (20 *ч*)

(анид) и полиамид, представляющий собой продукт совместной поликонденсации гексаметилендиамина с азелаиновой, адипиновой кислотами и капролактамом (анид Г-669 [2]). Образцы анида Г-669 исследовались в нерастянутом состоянии, анида — в растянутом.

Источником излучения служила разборная рентгеновская трубка с цилиндрическим вольфрамовым анодом типа ТРЦ конструкции Института физической химии АН СССР [3]. Трубка работала на режиме: максимальное напряжение 80 kV, анодный ток 200 mA. Мощность дозы составляла $\sim 1{,}5 \cdot 10^{17}$ eV/*см*^{3}·*сек*. Характер изменения молекулярной структуры полиамидов оценивали термомеханическим методом при помощи прибора, позволяющего снимать термомеханические кривые при непрерывном действии нагрузки на образец в течение всего испытания [4].

Образцы анида Г-669 облучались в виде круглых пластинок диаметром 30 *мм* и толщиной 1 *мм*. Продолжительность облучения составляла 20 *ч*. Под действием излучения образцы пожелтели и одновременно стали более прозрачными; они перестали растворяться как в спирте, так и в уксусной кислоте. Не удалось растворить их полностью также и в муравьиной кислоте, содержащей некоторое количество HCl. Изменение термомеханических свойств анида Г-669 в результате действия на него излучения показано на фиг. 1. Для снятия кривых сжатия из облученных пластинок вырезались образцы диаметром 6 *мм*. Нагрузка составляла 500 *г* при диаметре сжимающего пуан-



Фиг. 2. Термомеханические кривые: *а* — сжатия и *б* — растяжения для анидного волокна: ——— необлученный образец; – – – облученные образцы

сона 4 *мм*. Кривые растяжения снимали на образцах, представляющих собой полоски толщиной 0,15 *мм*, которые вырезались из пластинок при помощи микротома путем поперечных срезов. Растягивающие усилия при испытаниях в разных опытах колебались в пределах от 2 до 200 *г* (1,3—130 *кГ/см*²).

Рассмотрение термомеханических кривых сжатия анида Г-669 (фиг. 1, *а*) показывает, что облученный образец при температуре плавления исходного полимера не плавится; его деформируемость в высокотемпературной области становится ограниченной. Этот факт, так же как и потеря растворимости, указывает на то, что под действием излучения анид Г-669 «сшивается». В то же время облученный образец начинает деформироваться при значительно более низкой температуре, чем исходный. Аналогичные закономерности обнаруживаются и в ходе термомеханических кривых растяжения (фиг. 1, *б*). Необлученные образцы при нагрузках, не превышающих 50 *г* (33 *кГ/см*²), практически не деформируются вплоть до разрыва, происходящего при температуре плавления. При нагрузке 200 *г* (132 *кГ/см*²) образцы начинают растягиваться значительно раньше и разрываются уже при температуре ~100°. В этом случае приложенная нагрузка достаточна для того, чтобы вызвать рекристаллизацию при температуре, значительно более низкой, чем температура плавления (это явление рассмотрено в

работах Каргина и Соголовой [5]). В результате облучения ход термомеханических кривых растяжения существенно изменяется. Уже небольшие растягивающие нагрузки (5 *г*) вызывают деформацию образцов при температурах, лежащих заметно ниже температуры плавления исходного полиамида. При относительно больших нагрузках (200 *г*) образцы сильно растягиваются уже при температуре порядка 25—30°. Такое снижение температуры начала деформации при сжатии и растяжении облученных образцов может быть объяснено разрушением кристаллической структуры полиамида, как это имеет место при облучении полиэтилена и других кристаллических полимеров [6]. Из фиг. 1, *б* видно также, что в случае относительно больших нагрузок облученные образцы разрываются раньше, чем необлученные. В случае же малых нагрузок облученные образцы, хотя и начинают деформироваться также раньше, чем необлученные, но рвутся при значительно более высоких температурах, заметно превышающих температуру плавления. Это показывает, что в температурной области выше температуры плавления, когда кристаллические образования полностью исчезают, механические свойства полимера определяются поперечными связями, появившимися в результате радиационной вулканизации.

На фиг. 2 показано действие излучения на термомеханические свойства полигексаметиленадипинамида, который облучался в виде моноволокна диаметром 0,2 *мм*. Экспозиции в этих опытах составляли 10, 20, и 50 *ч*. Кривые сжатия снимали при нагрузке 500 *г* и диаметре пуансона 4 *мм*. Для этих испытаний волокно разрезали на короткие нитки, которые в виде крошки укладывали в чашечку прибора. Кривые растяжения снимали при нагрузке 2 *г* на образец моноволокна. Рассмотрение кривых сжатия (фиг. 2, *а*) показывает, что характер изменения термомеханических свойств анида аналогичен таковому для анида Г-669. Действительно, размягчение облученных образцов начинается раньше, чем необлученных. Как и в первом случае, при температуре плавления исходного полимера облученные образцы не обнаруживают заметного изменения деформационных свойств. Интересно, что если в области низких температур (до температуры плавления) деформируемость образца, облученного в течение 10 *ч*, меньше деформируемости образца, получившего вдвое большую дозу, то в высокотемпературной области имеет место противоположное явление, т. е. кривые пересекаются в точке плавления исходного полиамида. Кривые растяжения (фиг. 2, *б*) показывают, что необлученный образец практически не испытывает явления релаксации деформации вплоть до температуры плавления, где он сразу разрывается. Облученные же образцы при некоторой температуре, лежащей значительно ниже температуры плавления, начинают сильно релаксировать, т. е. уменьшать свои линейные размеры. С ростом дозы эта «критическая температура релаксации» снижается. С другой стороны, разрыв образцов, облученных 10 и 20 *ч*, происходит при температурах, превышающих температуру плавления. Образец, облученный 50 *ч*, разрывается при более низкой температуре; очевидно, при сильном облучении в волокне появляются неоднородности, снижающие его прочность. Обнаруженные особенности изменения термомеханических свойств анидного волокна в результате его облучения хорошо согласуются с представлениями о радиационной вулканизации полиамидов и нарушении их кристалличности. В результате разрушения кристаллитов появляется возможность для релаксации «замороженных» в волокне напряжений, вызванных его вытяжкой (т. е. напряжений высокоэластического происхождения); в то же время появление поперечных связей определяет повышение температуры разрыва образцов, получивших некоторую среднюю дозу. В необлученном образце эти «замороженные» напряжения не проявляются.

Облучение образцов проводилось в Институте физической химии. Авторы выражают свою признательность Н. А. Бах за предоставление возможности проведения настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано действие высокоинтенсивного рентгеновского излучения на термомеханические свойства нерастянутых и растянутых образцов полиамидов.

2. Показано, что под действием излучения в полиамидах протекают процессы радиационной вулканизации и уменьшения кристалличности.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
19. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Charlesby, Nature **171**, 167 (1953); K. Little, Nature **173**, 680 (1954); L. Valentine, J. pol. Sci. **23**, 297 (1957).
2. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 558.
3. В. И. Затуловский, Тезисы докладов на I Всесоюзном совещании по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1957, стр. 67.
4. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская и В. В. Кочкин, Зав. лаб., № 3, 352 (1956).
5. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ЖФХ **27**, 1325 (1953).
6. В. Л. Карпов и Б. И. Зверев, Сб. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 215; Б. И. Зверев, В. Л. Карпов и С. С. Лещенко, Тезисы докладов на I Всесоюзном совещании по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1957, стр. 56.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

К СООТНОШЕНИЮ МЕЖДУ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА И МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ

Глубокоуважаемый редактор!

Из работ по исследованию связи методов электронного газа и молекулярных орбит следует, что при решении задачи о π-электронах сопряженной системы из n атомов С методом молекулярных орбит в простейшей форме коэффициенты линейных комбинаций p_c-функций могут быть найдены при помощи первых n решений уравнения электрона в потенциальном ящике с постоянным потенциалом

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi(x) = 0 \qquad (1)$$

при определенных граничных условиях. При этом предполагается, что расстояния между соседними атомами С равны.

Вместо уравнения (1) можно взять более общее уравнение проблемы собственных значений

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + Ak\psi(x) = 0 \qquad (2)$$

при таких же граничных условиях, где A параметр, которым можно распоряжаться. С уравнением (2) удобно связать колебательную систему, где i-му атому С сопоставляется некоторая точка $x(C_i)$. Если расстояния между соседними С атомами равны, p-ый коэффициент j-ой линейной комбинации метода молекулярных орбит равен значению j-го уравнения (2) в точке $x(C_p)$. Когда расстояния между соседними атомами С различны, решения уравнения (2) позволяют находить приближенные значения коэффициентов линейных комбинаций p_c-функций метода молекулярных орбит. Можно показать, что разность между $j+1$ и j собственными значениями уравнения (2) и разность между $j+1$ и j уровнями энергии метода молекулярных орбит приблизительно совпадают, если выбрать соответствующим образом A. Так, для линейной молекулы эти разности отличаются на величину, меньшую чем $\frac{\pi^4}{12}|\beta| \frac{[2j+1][2j^2+2j+1]}{[n+1]^4}$, если выбрать $A = -\frac{1}{\beta}$, где β — резонансный интеграл. Отсюда видно, что эти разности отличаются на небольшую долю $|\beta|$ при достаточно больших n (чем меньше j, тем доля $|\beta|$ меньше). Если выбрать $A = \frac{\hbar^2}{2m}$, то получим уравнение (1).

Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич и А. Л. Чистяков

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10.IX.1957

РАСЩЕПЛЕНИЕ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ ГАЛОГЕНСИЛАНАМИ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами найдено, что силоксановая связь в органосилоксанах расщепляется органогалогенсиланами по общей схеме (1):

$$R_3SiOSiR_3 + R'_3SiX \rightleftarrows R_3SiOSiR'_3 + R_3SiX, \quad (1)$$

где X — галоген, а R и R′ одинаковые или различные органические или кремнеорганические радикалы, H, галоген и т. д., причем обычно $R \neq R'$. Эта реакция, часто обратимая, катализируется галогенидами металлов, являющимися кислотами Льюиса, как например, $FeCl_3$. Она осуществляется простой ректификацией смеси исходных реагентов, в которую в процессе перегонки постепенно вводится катализатор, в результате чего, вследствие удаления наиболее низкокипящего компонента, сдвигается реакционное равновесие. Эта новая реакция, дающая возможность синтезировать целый ряд разнообразных органосилоксанов, может быть использована, например, для следующих синтезов:

1. Синтез гексаорганодисилоксанов с различными радикалами по схеме (1). Таким путем при взаимодействии $(C_2H_5)_3SiCl$ с $(CH_3)_6Si_2O$ или с $[CH_3(C_2H_5)_2Si]_2O$ нами получены с выходом 60—70% $(CH_3)_3SiOSi(C_2H_5)_3$ и $CH_3(C_2H_5)_2SiOSi(C_2H_5)_3$.

2. Превращение низших гексаорганодисилоксанов в высшие или высших триалкилгалогенсиланов в низшие по схеме (2).

$$R_3SiOSiR_3 + 2R'_3SiX \rightarrow R'_3SiOSiR'_3 + 2R_3SiX. \quad (2)$$

Так, например, при реакции $(CH_3)_6Si_2O$ с $(C_2H_5)_3SiCl$ или с $(C_3H_7)_3SiBr$ образуются, соответственно $(C_2H_5)_6Si_2O$ (54%) и $(CH_3)_3SiCl$ (75%) или $(C_3H_7)_6Si_2O$ (60%) и $(CH_3)_3SiBr$ (80%).

3. Удлинение цепи органосилоксанов по схеме (3)

$$2R_3SiOSiR_3 + R'_2SiX_2 \rightarrow R_3SiOR'_2OSiR_3 + 2R_3SiX. \quad (3)$$

Таким путем, например, при реакции $(CH_3)_6Si_2O$ с $(CH_3)_2SiBr_2$, $(C_2H_5)_2SiCl_2$ и $C_2H_5SiHCl_2$ нами получены соответствующие схеме (3) трисилоксаны с выходом, соответственно, 75, 54 и 35%.

Другие возможности указанной реакции и остальные подробные данные будут опубликованы.

М. Г. Воронков и Л. М. Чудесова

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
24.VI.1957

Поправка

В № 10 за 1957 г. на стр. 1250 фамилии авторов следует читать так:
В. Т. Быков, В. Г. Герасимова и Н. И. Залевский

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 11

ХРОНИКА

ОБЩИЕ СОБРАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР 30—31 мая и 28 июня 1957 г.

30—31 мая 1957 г. под председательством акад. А. П. Виноградова состоялось общее собрание Отделения химических наук АН СССР. Доклад на тему: «Спектроскопия молекулярных соединений с галогенидами металлов» сделал акад. А. Н. Теренин. Он сообщил, что наблюдаемые смещения ультрафиолетового спектра непредельных, ароматических и других молекул, в результате присоединения галогенидов B, Al, Zn, Fe, Sn, Sb, не допускают большей частью однозначных выводов о структурных изменениях, происходящих при этом в молекулах. Такие спектральные эффекты могут иметь различное происхождение: а) перераспределение электронов; б) образование ионрадикалов, в) межмолекулярный электронный перенос и др.

Большую перспективность имеет получение колебательных спектров молекулярных соединений. Инфракрасные спектры этих соединений почти совсем не изучались. В работе докладчика с В. Н. Филимоновым и студентом Д. Борзовым в ЛГУ были исследованы молекулярные соединения некоторых простых неорганических и органических молекул с $AlBr_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$. Применялась как правило, методика сорбции паров соединения сублимированными слоями галогенида в высоком вакууме в отсутствие постороннего растворителя.

Из полученных результатов докладчик отметил следующие: 1) резкое повышение частоты колебания NO, зависящее от галогенида, которое свидетельствует о частичной ионизации при вступлении в соединение. В ионе NO^+ частота валентного колебания выше, чем в нейтральной молекуле: 2) повышение частоты колебания группы CN в ацетонитриле, аналогичное, но большее по величине, чем наблюдаемое при присоединении протонных кислот; 3) изменение частот кольца пиридина в сторону приближения их к частотам бензольного кольца; 4) резкое уменьшение частоты связи C = C циклогексена без существенных изменений остальных частот кольца; 5) резкое изменение частоты карбонильной группы в ацетоне, указывающее на превращение связи из двойной в полуторную; 6) смещение частот C — H диэтилового эфира, совершенно аналогичное наблюдаемому в оксониевых соединениях; 7) уменьшение частоты O — H и C — O в метаноле при одновременном повышении частоты C — H. Все эти изменения, сказал А. Н. Теренин, непосредственно выявляют сильную электроноакцепторную природу указанных галогенидов и позволяют локализовать место их присоединения. Получаемые молекулярные соединения можно рассматривать как промежуточный комплекс, подготовляющий молекулу к перегруппировке связей, наблюдаемой при дальнейшем каталитическом превращении.

Спектры комбинационного рассеяния монокристаллов молекулярных соединений $SbCl_3$ и $SnCl_4$ с рядом бензольных производных, исследованные в той же лаборатории в ЛГУ Ш. Ш. Раскиным, обнаруживают смещения и расщепления частот валентных колебаний галогенида, вступившего в соединение. Аналогичные явления были описаны ранее другими исследователями, но для жидких растворов. Из полученных результатов следует отметить снижение и расщепление частоты C=O-связи бензальдегида на составляющие при вхождении в соединение с $SbCl_3$, а также небольшое, но вполне определенное понижение частоты C — C бензольного кольца в молекулярных соединениях бензола, толуола, π-ксилола с тем же агентом.

В прениях по докладу выступили: чл.-корр. С. З. Рогинский, чл.-корр. Б. В. Некрасов, доктор хим. наук Н. Д. Соколов, чл.-корр. М. М. Шемякин, докт. физ.-мат. наук А. И. Китайгородский, акад. А. П. Виноградов.

Член-корреспондент АН СССР Б. П. Никольский (соавторы М. М. Шульц и Н. П. Исакова) сделал доклад на тему: «Влияние состава боро-алюмосиликатных стекол на их электродные и кислотные свойства». Докладчик сообщил, что при соприкосновении натриевого стекла с раствором происходит ионообменная реакция:

$$Na^+ \text{ (стекло)} + H^+ \text{ (водный раствор)} = Na^+ \text{(водн. р-р)} + H^+ \text{(стекло)}.$$

Константа равновесия этой гетерогенной реакции характеризует относительное «сродство к стеклу» ионов водорода и ионов натрия, а вместе с тем и кислотные и электродные свойства стекла. Введение в состав стекла борного ангидрида или окиси алюминия смещает равновесие указанной ионообменной реакции влево, а повышение содержания окислов щелочных и щелочноземельных металлов — вправо. Это означает, что с повышением содержания в стекле борного ангидрида или окиси алюминия константа равновесия (константа обмена) увеличивается, а с повышением содержания окисей натрия и кальция — уменьшается. Зависимость константы обмена от состава стекол имеет таким образом сложный характер

Однако эта зависимость сильно упрощается, если учесть химическую роль всех

этих окислов в стекле. Окислы натрия и кальция являются основными компонентами стекол, а окислы кремния, бора и алюминия — кислотными. При этом окись кремния, взаимодействуя с основными окислами дает соли слабой кислоты (простые силикаты), а борный ангидрид и окись алюминия, взаимодействуя с избытком окиси кремния и с основными окислами, дают соли сильных кислот (боро- и алюмосиликаты). Так как константа обмена служит общей характеристикой кислотных свойств стекла, то, естественно, ожидать, что ее величина должна определяться отношением содержания в стекле солей слабых и сильных кислот. Действительно, на графике $\lg K$ — X точки для всех 19 исследованных боро- и алюмосиликатных стекол хорошо ложатся на одну плавную параболообразную кривую, т. е. константа обмена является однозначной функцией кислотного отношения X. Отсюда следует, сказал Б. П. Никольский, что водородная функция стеклянного электрода, связанная со слабыми кислотными свойствами стекол, иначе говоря, с малой величиной константы обмена K, должна проявляться преимущественно перед натриевой функцией у стекол, содержащих малое количество борного ангидрида и окиси алюминия по сравнению с окисями натрия и кальция, что находится в полном соответствии с опытом. Наоборот, натриевая электродная функция будет проявляться преимущественно у стекол, богатых борным ангидридом и окисью алюминия и бедных основаниями, что также соответствует опыту. Зависимость между константой обмена и соотношением слабых и сильных кислот в стекле легко может быть приведена к прямолинейному виду. Эту прямолинейную зависимость приходится рассматривать как полуэмпирическую.

В прениях по докладу выступили акад. В. А. Каргин и чл.-корр. Н. И. Никитин.

Я. И. Рыскин (Институт химии силикатов АН СССР) сделал доклад на тему: «Водородная связь в соединениях кремния по данным инфракрасной спектрометрии». Докладчик сообщил об изучении влияния водородной связи на скелетные колебания силанолов. Им были получены (в диапазоне 400—4000 *см*$^{-1}$) спектры поглощения шести алкил- и арилсиланолов и силандиолов в молекулярно-ассоциированном состоянии, а также при отсутствии ассоциации (в растворах). Докладчик отметил несостоятельность известных по литературным данным попыток разбора спектров силанолов. Возникновение водородной связи между молекулами силанолов сопровождается расщеплением полосы I γ (Si—OH)| на две равно интенсивные компоненты и смещением центра тяжести двойной полосы к более высоким частотам (приблизительно на 20 *см*$^{-1}$).

Водородная связь между молекулами силанола и «активного» растворителя (пиридин, диоксан, метилэтилкетон, ацетон) приводит к повышению частоты колебания I ($\Delta\nu \sim 50$ *см*$^{-1}$), но уже не сопровождается расщеплением полосы поглощения. Это и естественно, поскольку связываются различные молекулы и отсутствуют условия для резонанса колебания. Исследование спектров триэтилсиланола и дейтеротриэтилсиланола привело к установлению частот деформационных колебаний гидроксила. Влияние водородной связи на соответствующие полосы поглощения служит предметом дальнейших исследований докладчика.

В прениях по докладу выступили М. А. Порай-Кошиц, чл.-корр. А. Д. Петров и др.

Доктор физ.-мат. наук А. И. Китайгородский сделал доклад на тему: «Условия образования твердых растворов органических соединений». Особенность органической кристаллохимии состоит в том, сказал докладчик, что категории симметрии и плотной упаковки оказываются вполне достаточными для понимания структуры органического кристалла. Ничего похожего не находят в металлических и неорганических кристаллах, где межатомные электронные связи могут полностью подавить факторы симметрии и плотной упаковки. В связи с этим для органических веществ была сделана попытка сформулировать правила образования твердых растворов. По мнению докладчика, в органических кристаллах представляют интерес главным образом твердые растворы замещения. Чужая молекула способна подменить молекулу основного кристалла, если молекулы обоих типов близки по форме и размерам. Близость размеров атомов в неорганических и металлических кристаллах является необходимым условием для образования твердых растворов замещения. В органических кристаллах условие близости формы и размеров молекул является необходимым и достаточным. Если замещение может осуществиться примерно с тем же числом касаний и при сохранении межмолекулярных радиусов в допустимых пределах, то при смешении образуются твердые растворы. Твердые растворы замещения органических веществ возможны и с неограниченной растворимостью. Однако для образования таких растворов изоморфизм молекул является лишь необходимым, но не достаточным условием.

Докладчик отметил, что непрерывный ряд твердых растворов возможен лишь в том случае, если: а) симметрия расположения молекул в смешивамых кристаллах одинакова; б) при разной симметрии смешиваемых кристаллов молекулы одной из компонент асимметричны. Докладчику известны примеры органических веществ, у которых не только молекулы очень близки по форме и размерам, но очень схожи и упаковки молекул. Если при этой близости имеется тем не менее различие в симметрии взаимного расположения молекул, то непрерывный ряд твердых растворов становится невозможным. В каком-либо интервале концентраций должен существовать разрыв растворимости или, иначе говоря, непрерывное изменение концентрации в твердом состоянии возможно лишь через фазовый переход. Таким образом, до известного процентного содержания, молекулы B размещаются в кристаллической решетке A; на другом конце диаграммы состояния образуются кристаллы твердого раствора, в которых молекулы A размеща-

ются в кристаллической решетке. Чем ближе молекулы таких кристаллов по форме и чем родственнее их упаковки, тем должен быть уже разрыв растворимости. Поэтому, по мнению А.И. Китайгородского, неудивительно, что исследователи не замечали этого разрыва и находили непрерывный ряд твердых растворов там, где на самом деле его не было. Высказанные докладчиком идеи были проверены изучением систем антрацен — фенантрен, стильбен — дибензил и антрацен — акридин. Все эти системы описывались ранее как ряд непрерывных твердых растворов. Согласно же изложенной теории эти системы должны обладать разрывом растворимости.

В прениях по докладу выступили чл.-корр. АН СССР Б. В. Некрасов, доктора хим. наук Е. С. Макаров, В. Г. Кузнецов и чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинский.

Доктор химических наук М. М. Котон (соавтор Ю. В. Митин) сделал доклад на тему: «О синтезе полимеров с циклами в цепи». Докладчик отметил научный и практический интерес, который представляют полимеры, содержащие в молекуле этилена различные ароматические и гетероциклические радикалы. Докладчик сообщил об образовании полимеров, состоящих из жестких циклических звеньев: полифениленах, терфторированных полифенилах, полимерах 2,3-дигидрофурола, полиаценафтилене. М.М. Котон указал также на возможность получения новых полимеров с циклами в цепи на основе углеводородов, содержащих две изопропенильных группы, и сообщил о путях синтеза и свойствах этих углеводородов, а также о строении и свойствах полученных полимеров, о влиянии условий полимеризации на образование растворимых линейных или нерастворимых пространственных полимеров. После доклада М. М. Котону были заданы многочисленные вопросы.

* * *

28 июня 1957 г. под председательством акад. Н. Н. Семенова состоялось общее собрание Отделения химических наук АН СССР, посвященное 50-летию академика Валентина Алексеевича Каргина.

Доклад на тему: «О структуре и фазовом состоянии полимеров» сделал юбиляр. Докладчик отметил, что всякое структурное исследование ставит своей задачей определение молекул и молекулярных групп или атомов, из которых состоят молекулы исследуемого вещества. При очень больших размерах молекул полимеров обычные структурные методы пригодны лишь для определения положения отдельных молекулярных групп, а для оценки расположения молекул приходится прибегать к другим методам, в первую очередь к электронной микроскопии. Высокая степень упорядочения, сказал докладчик, может быть достигнута в полимерах двумя путями: или при кристаллизации полимера или при взаимной ориентации цепных молекул, возникающей при деформации и особенно при течении полимеров. Примером такого хорошо упорядоченного, но аморфного полимера, является целлюлоза. Для нее отсутствие кристалличности можно доказать сопоставлением структурных и термодинамических методов. Смешение порядка, возникающего при ориентации и при кристаллизации полимеров,— постоянный источник недоразумений при оценке фазового состояния полимеров.

Цепные молекулы состоят из одинаковых, регулярно расположенных молекулярных групп, и пучок параллельно расположенных цепей является уже хорошо упорядоченным образованием. Кристаллизация увеличивает этот порядок еще тем, что цепи располагаются регулярно друг относительно друга. Необходимо разграничить элементы упорядоченности, создаваемые регулярным строением цепей и упорядоченность, возникающую при кристаллизации. Это можно осуществить, исследуя кристаллизующиеся полимеры рентгено- или электронографически при температурах выше и ниже температуры плавления кристаллов полимеров. Вторым приемом является исследование структуры высокоориентированных полимеров при температурах выше и ниже температуры кристаллизации, сохраняя при этом неизменной ориентацию полимера. Эти исследования показали наличие высокой упорядоченности в ряде аморфных полимеров и позволили сделать предположение, что хорошая взаимная упорядоченность цепных молекул может возникать уже в аморфном состоянии и является необходимым, хотя и недостаточным, условием для кристаллизации полимеров.

При электронно-микроскопическом исследовании обычно видны не отдельные кристаллы, а так называемые сферолиты, обычно рассматриваемые как сростки маленьких кристаллов. Однако можно показать, сказал В. А. Каргин, что сферолиты сохраняются при разрушении кристалликов, происходящем при действии излучений высокой энергии. С другой стороны, можно совершенно разрушить сферолиты путем механического воздействия, сохранив кристалличность полимера. Таким образом, можно полагать, что сферолиты являются не сростками кристаллов, а появляются в результате неравномерного изменения плотности при кристаллизации. При наблюдении тонких ориентированных пленок можно заметить расщепление полимера на пучки тонких нитей, в которых при кристаллизации возникают небольшие периодические утолщения. Эти утолщения, по-видимому, и являются тем, что можно назвать элементарными кристалликами в кристаллических полимерах. Расщепление на тонкие пучки, содержащие несколько десятков цепей в каждом, можно иногда наблюдать и на аморфных полимерах. Таким образом, электронно микроскопические наблюдения подтверждают возможность хорошего взаимного упорядочения цепей в аморфных полимерах, являющегося необходимой предпосылкой кристаллизации.

Испаряя на подложках очень разбавленные растворы полимеров, можно при по-

мощи электронного микроскопа наблюдать отдельные молекулы и следить за образованием агрегатов из этих молекул. Наблюдения, проведенные на ряде водорастворимых полимеров показали, что цепные молкулы или сворачиваются в частицы почти шарообразной формы или разворачиваются в выпрямленные цепи. В первом случае шарообразные частицы-глобулы агрегируются так же, как обычные коллоидные частицы — без взаимного проникновения их друг в друга. Развернутые цепи собираются в пачки, содержащие по нескольку десятков цепей в каждой. Таким образом, можно наблюдать образование структур в полимерах при переходе от отдельных молекул к все более и более сложным агрегатам. При этом также можно наблюдать возникновение упорядоченных структур в аморфных полимерах. Все это подтверждает общий вывод о том, что кристаллизация полимеров является лишь последним звеном в процессах взаимного упорядочения цепей, происходящих в пределах аморфного состояния полимеров и которые нельзя смешивать с фазовыми превращениями.

Г. Л. Слонимский (соавторы Т. И. Соголова, В. А. Каргин) доложил на тему: «Особенности текучести полимеров». Вязкое течение аморфных линейных полимеров, сказал докладчик, возникает при нагревании, развиваясь в узком интервале температур, расположенном тем выше, чем больше степень полимеризации. Главными отличиями текучести линейных аморфных полимеров от текучести низкомолекулярных жидкостей является неизбежное возникновение больших обратимых деформаций текущего полимера и независимость энергии активации всякого течения от степени полимеризации. Эти характерные отличия, являющиеся следствием гибкости длинных цепных молекул полимеров, определяют особенности формования из полимеров волокон, пленок и массивных эластичных и твердых изделий. Отклонение поведения текущего полимера от поведения ньютоновской вязкой жидкости обусловлено изменением формы молекул полимера в процессе вязкого течения. Закон течения полимеров может быть получен только путем учета взаимовлияния процессов развития обратимых (эластических) и необратимых деформаций. При воздействии больших механических напряжений возникают разрывы химических связей в цепных молекулах с образованием свободных радикалов, вследствие чего резко повышается подвижность структурных элементов полимера. В этом случае, сказал докладчик, наряду с обычным течением полимеров, развивается процесс течения, обусловленный перемещением механически разрушенных на части цепных молекул, сопровождающийся химическим процессом структурирования, вследствие взаимодействия свободных радикалов. Этот тип течения полимера целесообразно назвать химическим течением. Пространственно структурированные полимеры, в которых обычное течение невозможно, можно подвергнуть процессам формования на режиме химического течения при помощи быстрых воздействий достаточно высоких механических напряжений. Свободно-радикальный механизм химического течения открывает широкие возможности химического регулирования изменений свойств полимеров в процессах их технологической переработки введением в полимер ингибирующих и инициирующих добавок и различных мономеров.

Доктор хим. наук Н. В. Михайлов (соавторы В. И. Майборода, В. А. Каргин) сделал доклад на тему: «Новый метод производства вискозного волокна». Химическая сущность нового метода, сказал докладчик, состоит в связывании содержащегося в вискозных растворах едкого натра бикарбонатом натрия с осаждением из них ксантогената целлюлозы и в последующем его гидролизе в щелочной среде. Технологические процессы получения волокна по новому методу предусматривают: 1) формование ксантогенатного волокна на ваннах, содержащих $NaHCO_3$ и Na_2SO_4; 2) разложение ксанотогената целлюлозы и регенерацию гидратцеллюлозного волокна в щелочной среде при температуре 130—150°; 3) регенерацию исходных компонентов ($NaOH$ и $NaHCO_3$) и гидролиз побочных продуктов с переводом связанного CS_2 в свободный H_2S с применением карбонизации углекислым газом и последующим окислением H_2S до S. Химическая схема нового метода, сказал докладчик, обеспечивает безвредность производства вискозного волокна на всех стадиях его формования и отделки, позволяет получать волокно без серной кислоты и сульфата цинка, дает возможность использования двуокиси углерода топочных газов, сокращает расходы химического сырья и упрощает технологический процесс. Регенерация $NaOH$, $NaHCO_3$, серы и других химических продуктов и ее аппаратурное оформление аналогичны технологии содового и соответствующих процессов коксохимического производства. Использование двуокиси углерода топочных газов и возможность применения газов, являющихся отходами при производстве аммиака, повышает значение комплексного применения нового метода производства вискозного штапельного волокна. Результаты лабораторных исследований и сам метод были проверены в 1956 г. на опытной установке с регулярным выпуском штапельного волокна, физико-механические показатели которого удовлетворяли требованиям текстильной переработки. Вискозное волокно нового щелочного метода, сказал докладчик, отличается от волокна кислотного метода структурной однородностью, безусадочностью, большей плотностью молекулярной упаковки.

В прениях по докладам выступили проф. В. И. Шарков, чл.-корр. С. З. Рогинский, доктор хим. наук В. И. Иванов. С приветствиями академику В. А. Каргину выступили акад. Н. Н. Семенов, зам. министра химической промышленности Д. П. Новиков, проф. В. И. Веселовский, чл.-корр. Я. И. Герасимов, акад. П. А. Ребиндер и проф. Е. О. Кувшинский.

CONTENTS

СОДЕРЖАНИЕ

Цена 10 р. 50 к.